Beiträge zur Kenntnis des Beryllium und Zinkhydroxydes

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät Sekt. II der Kgl. Bayr. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 12. November 1913

AGAD. LUGD BAT BIBL.

von

Siegfried Walter Kaufmann

aus Darmstadt.

Borna-Leipzig

Buchdruckerei Robert Noske

1914.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552317_0026

Die folgende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München ausgeführt.

Die Anregung zur Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozent Dr. Benno Bleyer, der mir auch bei der Ausführung in liebenswürdiger Weise mit seinem Rat zur Seite stand.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Kaiserl. Geh. Reg.-Rat und Königl. Obermed.-Rat

Prof. Dr. phil. et med. Theodor Paul

und Herrn Privatdozent

Dr. phil. Benno Bleyer

für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

A. Über die Löslichkeit von Berylliumhydroxyd in Kalilauge 2

1. Experimentelles 8
2. Zusammensetzung der Hydrate 15
3. Theoretische Erörterungen der erhaltenen Resultate 17
4. Zusammenfassung 26

B. Über kolloide Lösungen von Berylliumoxyd . 28

1. Bereitung der Lösung 30
2. Einfluß des Zusatzes von Elektrolyten auf die kolloide Berylliumlösung 33
3. Kataphoretisches Verhalten und Bestimmung des Chlorgehaltes des Berylliumoxydhydrosols 34

C. Kolloidchemische Studien mit alkalischen Beryllium- und Zinklösungen 36

1. Dialysatorversuche mit alkalischer Be-Lösung . . . 40
2. Dialysatorversuche mit alkalischen Zn-Lösung . . . 45
3. Leitfähigkeit der alkalischen Be- und Zn-Lösung . 49
4. Ultramikroskopische Untersuchung dieser Lösung . 51
5. Kataphorese der Lösungen 52
6. Zusammenfassung 53

D. Die amorphen Hydrate des Zinkoxyds 54

1. Bereitung der Hydrate 57
2. Gehalt an Hydratwasser 63
3. Dehydratierung 66
4. Wasseraufnahme im feuchten Raume 67

Schluß 68

Einleitung.

Das Studium der kolloiden Stoffe hat in den letzten Jahren eine ungeahnte Ausdehnung erfahren. Auf allen Gebieten der Naturwissenschaften, auf Medizin, Physik, Mineralogie, Geologie und in erster Linie Chemie hat die fortschreitende Erkenntnis amorpher Stoffe befruchtend gewirkt. Die Anwendungsmöglichkeit des neuen Wissenszweiges ist auch schon im weitgehendsten Maße von der Technik gewürdigt worden, und es läßt sich noch gar nicht bei der Fülle der immer noch zutage tretenden Tatsachen absehen, welchen Einfluß die Kolloidchemie in der kommenden Zeit erhalten wird. Man war bis jetzt in der Chemie gewohnt, nur die kristallisierten Stoffe näher zu betrachten, während man die Unzahl der nicht kristallisationsfähigen Körper, die in der belebten und unbelebten Natur die größte Rolle spielen, nicht für würdig erachtete, einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Dies hat sich aber jetzt gründlich geändert, und wenn man das vergangene Jahrhundert in der Geschichte der Chemie als Jahrhundert der Kristalle bezeichnen sollte, wird man das zwanzigste Jahrhundert das Jahrhundert der Kolloide nennen müssen.

Die amorphen Metallhydroxyde blieben in den vergangenen Jahren ganz unberücksichtigt, oder es wurden die widersprechendsten Angaben über deren Zusammensetzung und Eigenschaften gemacht. Van Bemmelen, der Begründer und Altmeister der systematischen Kolloidchemie, war der erste, der sich der vernachlässigten Metallhydrate annahm. In einer Reihe von klassigen Untersuchungen hat er die Konstitution und Zusammensetzung einer großen An-

zahl solcher amorpher Hydrate ermittelt, sodaß auf Grund der Ergebnisse seiner Arbeiten die älteren Literaturangaben einer gründlichen Revision unterzogen werden konnten. Die rasche Entwicklung der Kolloidchemie brachte auch eine Reihe von brauchbaren Methoden, die die Untersuchung amorpher Stoffe zu erleichtern vermochte, sodaß der intensiven Bearbeitung der Kolloidmaterie die Wege geebnet sind.

Als kolloidchemischer Beitrag soll die vorliegende Arbeit dienen, die sich

1. mit der Natur alkalischer Berylliumlösungen,
2. mit den kolloiden Lösungen von Berylliumoxyd,
3. mit kolloidchemischen Studien an alkalischen Beryllium- und Zinklösungen und
4. mit den Modifikationen des amorphen gefällten Zinkhydroxyds

beschäftigt.

A. Über die Löslichkeit von Berylliumhydroxyd in Kalilauge.[1])

Das Beryllium ist befähigt, sowohl positiv geladene, zweiwertige Kationen zu liefern, als auch als Bestandteil komplexer Anionen aufzutreten, die sich bei der Auflösung von Berylliumhydroxyd in starken Ätzalkalien bilden. Die Bildung dieser komplexen Anionen entspricht der Fähigkeit des Berylliumhydroxydes, als schwache Säure zu fungieren. Die Löslichkeit des Berylliumhydroxydes in Alkalilaugen war schon vielfach der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, deren Ergebnisse sich jedoch in vielen Beziehungen widersprachen. Von den älteren Autoren kommen in erster Linie Gmelin[2]) und Schaffgottsch[3]) in Betracht, die

[1]) s. auch B. Bleyer, Habilitationsschrift, München 1913.
[2]) Pogg. Ann. 50 (1840) 175.
[3]) Pogg. Ann. 50 (1840) 183.

hauptsächlich ein analytisch-chemisches Interesse an der Frage hatten. Gmelin gab an, daß beim Kochen einer verdünnten Lösung von Berylliumhydroxyd in Alkalilauge das Berylliumhydroxyd vollständig ausfalle, wodurch sich eine Scheidung des Berylliums von Aluminium ermöglichen lasse, während Schaffgottsch nur eine unvollständige Fällung beobachtet hatte. Auch über die Zusammensetzung des gefällten Berylliumhydroxyds gehen ihre Angaben weit auseinander. Lange Zeit hernach haben Haber und van Oordt in einer systematischen Untersuchung die Widersprüche der Angaben von Gmelin und Schaffgottsch aufgeklärt und ein genaues Bild von dem chemischen Charakter des Berylliumhydroxyds gegeben. Die Versuche von Haber und van Oordt hatten im wesentlichen folgendes Ergebnis:

Die Löslichkeit des Berylliumhydroxydes ist in hohem Grade von seiner Vorgeschichte, d. h. von seiner Darstellung und Behandlungsart abhängig. Die voluminöse, gallertartige frisch- und kaltgefällte Form ist in Säuren und Alkalien sehr leicht löslich. Durch Erhitzen unter Lösungen (auch Wasser, aber ganz besonders schnell in heißer, verdünnter Lauge) oder beim Trocknen, kurz unter dem Einfluß der Zeit „altert“ es, wobei seine Löslichkeit in Lauge auf den 25. bis 30. Teil der Jugendform zurückgeht. Das „Altern“ der Oxydhydrate, das schon mehrfach beobachtet wurde (Hydroxyde von Aluminium, Chrom, Eisen), ist beim Berylliumhydroxyd im Vergleich zu anderen Oxydhydraten am meisten ausgeprägt und so auffallend, daß Jugendform und Altersform sich wie verschiedene chemische Stoffe präsentieren. Bei einer eingehenden Untersuchung über die nur sehr wenig bekannte Natur alkalischer Lösungen von Metallhydraten mittels Leitfähigkeitsbestimmung und die Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat unterzog Hantzsch[1]) auch die alkalische Lösung von

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 30 (1902) 289.

Berylliumhydrat einer näheren Betrachtung. Durch Vergleich mit Zink-, Stanno-, Blei- und Germanohydrat unter gleichen Bedingungen konnte Hantzsch ermitteln, daß diese Hydrate nur als schwache bis äußerst schwache Säuren, und zwar auch bei Überschuß von Alkali nur als einbasische Säuren fungieren. Die relative Stärke der Zink-, Beryllium-, Germano-, Stanno- und Plumbosäure ergibt sich aus der Reihe: ZnO_2H_2; BeO_2H_2; PbO_2H_2; SnO_2H_2; GeO_2H_2 (ZnO_2H_2 die schwächste und GeO_2H_2 die stärkste Säure). Das Zinkhydroxyd konnte nach den Untersuchungen kaum als eine Säure angesprochen werden, während alkalische Lösungen von Berylliumhydrat eine Salzbildung in wässeriger Lösung und damit die ausgesprochen saure Natur der Berylliumhydroxyde deutlich erkennen ließen. Die Untersuchungen von Hantzsch wurden durch verschiedene unumgehbare Schwierigkeiten der Versuchsanordnung sehr erschwert; es war deshalb nicht möglich, die Stärke der einzelnen Säuren quantitativ, wohl aber nach den beiden angegebenen Methoden übereinstimmend qualitativ festzustellen. Das wichtigste Ergebnis für die vorliegende Untersuchung war aber die Konstatierung der Tatsache, daß Berylliumhydrat eine stärkere Säure als das Zinkhydrat ist, was auch mit der Abstufung der Elektroaffinität der beiden Elemente Beryllium und Zink übereinstimmt. Bei einer Untersuchung über die Löslichkeit von Schwermetallhydraten in Natron durch Behandeln von gefälltem, ausgewaschenem und abgepreßtem Hydroxyd mit einer zur vollständigen Auflösung unzureichenden Menge reiner Natronlauge fand Rubenbauer,[1]) daß die Löslichkeit aller Schwermetallhydrate in Natronlauge sehr stark abhängig von der Konzentration der Lauge, aber nicht, wie man annehmen könnte, derselben proportional war. Während der Einfluß der Laugenkonzentration relativ gering war beim

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. **30** (1902) 331.

Berylliumhydrat, war er außerordentlich groß beim Zinkhydrat. Ferner löste sich Berylliumhydrat in viel größerer Menge als Zinkhydrat, war also entschieden saurer als dieses.

Die verschiedene Löslichkeit der Metallhydrate in Laugen wurde von Hantzsch[1]) auf Grund seiner eigenen und Rubenbauers Versuche teils auf chemische, teils auf physikalische Ursachen zurückgeführt. Rein physikalisch betrachtet, geht die geringere Reaktionsfähigkeit der Metallhydrate Hand in Hand mit zunehmender Dichte bezw. abnehmender Oberfläche; während die reaktionsfähigsten Hydrate sehr voluminös sind, schrumpfen sie beim Trocknen und verlieren ihre Alkalilöslichkeit. Die aus alkalischer Lösung spontan ausgeschiedenen Hydrate, die in Laugen nur mehr schwer löslich sind, stellen feine Pulver dar. An der Hand verschiedener Beispiele (Zinkhydrat, Ferrihydrat) begründet Hantzsch seine „physikalische“ Anschauung und weist vor allem auf die analogen Verhältnisse bei gelbem und rotem Quecksilberoxyd hin. Neben dieser physikalischen Erklärung könnte aber auch noch nach Hantzsch eine chemische herangezogen werden, die sich auf die Veränderung des Hydratzustandes gründet. Die primär gefällten, reaktionsfähigeren, voluminösen Hydrate könnten wasserreicher, die sekundär gebildeten (z. B. beim Trocknen oder Erhitzen), dichteren Modifikationen könnten durch mehr oder minder rasch verlaufende Anhydrierung aus jenen hervorgehen.

Neueste Untersuchungen von Slade[2]) über Natriumaluminatlösungen ergaben, daß sich das Massenwirkungsgesetz auf die Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Laugen anwenden läßt, und daß das Aluminiumhydrat eindeutig als einbasische Säure auftritt (das gleiche hat Hantzsch

---

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. **30** (1902) 338.

[2]) Zeitschr. Elektrochem. **17** (1911) 261; **18** (1912) 1.

auch nachgewiesen). Die rein „chemische“ Anschauung über die Löslichkeit von Zinkhydrat in Alkalien, bei Annahme verschieden löslicher „chemischer“ Modifikationen, begründete Klein[1]) in einer ausführlichen Untersuchung. Er fand, daß das Zinkhydroxyd bei Zimmertemperatur in wenigstens drei Modifikationen von verschiedener Zusammensetzung und Beständigkeit und daher auch verschiedener Löslichkeit vorkommt. Diese verschiedenen Hydroxyde bilden in starken Alkalien Zinkate und wirken dabei als zweibasische Säuren, sind also nicht kolloidal gelöst. Nach dem Massenwirkungsgesetz konnte Klein schließlich noch die Jonenprodukte seiner verschiedenen Zinkhydroxydmodifikationen berechnen. Die Abweichung der Ergebnisse der von ihm ausgeführten Untersuchung von denen, die Hantzsch bei seinen Versuchen hatte, erklärt Klein damit, daß die Hantzschschen Lösungen so verdünnt waren, daß man in ihnen nur kleine Zinkatmengen erwarten kann. Slade[2]) berechnete aus seinen eigenen Versuchen über die Löslichkeit des Aluminiumhydrates in Laugen und aus den Versuchen Kleins über die Löslichkeit von Zinkhydroxyd in Kalilauge die Konstanten der Säuredissoziation von Aluminium- und Zinkhydroxyd. Er zeigte, daß das Aluminiumhydrat eine Dissoziationskonstante von mindestens 10^{-10}, demnach eine ebenso starke Säure wie Borsäure ist und die nach Klein stabilste Form des Zinkhydrates mindestens eine solche von $0{,}5 \cdot 10^{-12}$ besitzt, die aber wahrscheinlich sehr viel größer ist. J. K. Wood[3]) konnte ebenfalls in seiner Untersuchung über amphotere Metallhydroxyde nachweisen, daß das Zinkhydrat unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen in stark alkalischer Lösung als $Zn(ONa)_2$, das Bleihydrat dagegen als Pb(ONa)OH vorhanden ist. Er erforschte die sauren Eigenschaften der Hydroxyde

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 74 (1912) 157.
[2]) Zeitschr. anorgan. Chem. 77 (1912) 457.
[3]) Journ. Chem. Soc. 97 (1910) 878.

durch Löslichkeitsbestimmung von frisch gefälltem Oxydhydrat in wässerigen Natriumhydroxydlösungen. Wood untersuchte auch die saure Konstante des Berylliumhydrates; er fand zwei mögliche Löslichkeitskurven, die vielleicht zwei verschiedenen Modifikationen angehören, deren Salze auch verschiedene Hydrolyse zeigen würden; das eine Salz würde vielleicht mit dem Zinkat, das andere mit dem Plumbit übereinstimmen.

Die Löslichkeitskurve des Zinkhydrates in Natronlauge nach Wood ist gegen die Abszisse konvex wie die des dem Zinkhydrat gleichenden Berylliumhydrates, während die Kurve des Bleihydrates und die des diesem gleichenden Berylliumhydrates eine aufsteigende Gerade darstellt.

Gegen die Versuche Woods und den daraus sich ergebenden Folgerungen kann eingewendet werden, daß er mit gesondert hergestellten Oxydhydraten gearbeitet hat. Er erwähnt zwar, daß diese Stoffe altern, nimmt aber an, daß er es mit Gleichgewichten zu tun hat, wenn er Hydroxyde von gleicher Altersstufe benützt. Diese Voraussetzung läßt sich aber erwiesenermaßen kaum verwirklichen, da die Oxydhydrate ganz verschieden schnell altern. Ferner stützt sich die Annahme Woods, daß das Berylliumhydrat als zwei verschiedene Säuren auftreten kann, nur auf wenige Versuche (die Löslichkeitskurve, die der des Bleihydrates gleicht, ist auf drei Punkte aufgebaut).

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, daß die Frage der Löslichkeit von Berylliumhydrat in Laugen und die Natur der dabei entstehenden Lösungen noch nicht geklärt ist. Der „physikalischen“ Auffassung von Hantzsch, Haber und van Oordt und Rubenbauer steht die „chemische“ Auffassung von Wood und indirekt von Klein und Slade gegenüber. Durch die folgende Untersuchung sollte versucht werden, einen Beitrag zur Lösung der Frage zu liefern. Für die experimentelle Durchführung wurde die Kleinsche Versuchsanordnung gewählt.

1. Experimentelles.

Läßt man in Kaulilauge Berylliumsulfatlösung eintropfen, so bildet sich um den einfallenden Tropfen ein weißer Niederschlag, der beim Umschütteln wieder verschwindet. Nach Zufluß einer bestimmten Menge von Berylliumlösung stellt sich ein Sättigungspunkt der Lauge an Berylliumhydroxyd ein, der von der Laugenkonzentration sehr abhängig ist. Aus der alkalischen Lösung, die mit dem Hydroxyd A gesättigt ist, scheidet sich ein anderes Berylliumhydroxyd B aus. Aus B entstehen beim Abfiltrieren und Trocknen neue Formen C, die noch weniger löslich sind.

Zur Bestimmung der Löslichkeit der Hydroxyde wurden folgende Lösungen benutzt:

1. Berylliumsulfatlösung, bereitet durch Auflösen von 177,23 g reinen $BeSO_4 \cdot 4H_2O = 9{,}1$ g Be (1 Mol) in einem Liter Wasser;
2. kohlensäurefreie Kalilauge von zirka sechsfacher Normalität, aus der durch Verdünnen mit kohlensäurefreiem Wasser verschiedene Laugenkonzentrationen hergestellt werden konnten.

Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Löslichkeit von A. In Jenaer Erlenmeyerkolben wurden je 50 ccm Kalilauge wechselnder Normalität

$$\left(\frac{1{,}0}{n}\ \frac{1{,}5}{n}\ \frac{2{,}0}{n}\ \frac{2{,}5}{n}\ \frac{3{,}0}{n}\ \frac{3{,}5}{n}\ \frac{4{,}5}{n}\ \text{u.}\ \frac{5{,}0}{n}\right)$$

eingegossen und hierzu aus einer Bürette tropfenweise unter Umschütteln Berylliumsulfatlösung gegeben, bis sich der zuerst entstandene Niederschlag nicht mehr löste. Bei diesem Punkte, dem Sättigungspunkt für A, wurde die zugegebene Berylliumsulfatlösung abgelesen. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Je 50 ccm Lauge.

Tabelle 1 a.

5-n KOH	4,5-n KOH	3,5-n KOH	3-n KOH	2,5-n KOH	2-n KOH	1,5-n KOH	1-n KOH
49,45	36,9	29,55	24,4	18,2	14,6	10,75	5,6
49,50	37,2	29,50	24,25	18,45	14,9	10,90	5,4
							5,7
							5,5
49,47	37,05	29,53	24,32	18,32	14,75	10,82	5,55

In den einzelnen Reihen stehen die Mengen Berylliumlösung, die zu je 50 ccm Lauge gegeben wurden.

Die Konzentration der ursprünglichen Lösung erleidet durch das Mischen von Lauge und Berylliumlösung eine erhebliche Verminderung; für die Erörterung der erhaltenen Resultate ist aber nur die Endkonzentration maßgebend, die deshalb berechnet wurde.

In der folgenden Tabelle sind die Anfangs- und die Endkonzentrationen des Berylliums und des KOH, ausgedrückt in Molen pro Liter, enthalten.

Tabelle 1 b.

Anfangskonzentration KOH Mole pro 1 l	Endkonzentration KOH Mole pro 1 l	Konzentration Be Mole pro 1 l
5,0-n	2,90-n	(0,5138; 0,5142) 0,5140
4,5-n	2,58-n	(0,4246; 0,4266) 0,4256
3,5-n	2,20-n	(0,3715; 0,3711) 0,3713
3,0-n	2,02-n	(0,3280; 0,3266) 0,3272
2,5-n	1,83-n	(0,2669; 0,2695) 0,2688
2,0-n	1,54-n	(0,2260; 0,2296) 0,2280
1,5-n	1,23-n	(0,1770; 0,1790) 0,1780
1,0-n	0,90-n	(0,09747; 0,0991; 0,1007; 0,1023) 0,100

Die **Löslichkeit von B** wurde, da es aus den mit A gesättigten Lösungen ausfällt, folgendermaßen bestimmt:

Gleiche Mengen von Kalilauge wechselnder Konzentration (12,5 ccm) wurden in Jenaer Kölbchen gegossen und hierzu Berylliumsulfatlösung in abgestuften Mengen (Unterschied je $^1/_{10}$ ccm) bis zum Sättigungspunkt von A gegeben. Nach 3tägigem Stehenlassen unter Luftabschluß war aus einigen Lösungen Berylliumhydroxyd ausgefallen; andere blieben klar und schieden auch nach weiterem Stehenlassen kein Berylliumhydroxyd mehr aus. Auf diesem Wege konnte der Sättigungspunkt für B ziemlich genau bestimmt werden. Bei den Laugen größerer Konzentration wurden die Löslichkeitsbestimmungen erschwert bezw. unmöglich gemacht, da dann mehr oder weniger Kristalle ausfielen, wodurch das Gleichgewicht der Lösungen verändert wird. Klein erhielt in demselben Stadium seiner Versuche ebenfalls Kristalle, die sich als kristallisiertes Zinkhydroxyd erwiesen. Die Kristalle, die aber bei der Löslichkeitsbestimmung von Berylliumhydrat unter gleichen Bedingungen entstanden, bestanden aus Kaliumsulfat. Durch mehrfache Wiederholung der Versuche ließ sich mit Ausnahme der vier höheren Laugenkonzentrationen der Sättigungspunkt für B mit hinreichender Genauigkeit ermitteln.

Die folgenden Tabellen (2a u. 2b) ergeben wieder die Verhältnisse und die auf die Endlösung berechneten Endkonzentrationen der Laugen bezw. des Berylliums, berechnet auf Mole in 1 l.

Tabelle 2 a.

0,5-n KOH	1-n KOH	1,5-n KOH	2,0-n KOH	2,25-n KOH	2,5-n KOH	2,75-n KOH	3-n KOH	3,5-n KOH	4-n KOH	5-n KOH
0,1	0,3	0,5	0,6	0,8	1,0	1,1	1,2	1,4K	1,5K	2,0K
0,2	0,4	0,6	0,7	0,9	1,1	1,2	1,3	1,5K	1,6K	2,1K
		0,7	0,8	1,0		1,3	1,4	1,6K	1,7K	2,2K
			0,9					1,7K	1,8K	2,3K
								1,8K	1,9K	2,4K
									2,0K	
0,25	0,5	0,75	1,0	1,1	1,2	1,35	1,5K			
0,3	0,5	0,8	1,1	1,2	1,3	1,4	1,6K			
0,4	0,6	0,9	1,2	1,3	1,4	1,5	1,7K			
0,5	0,7	1,0	1,3	1,4	1,5	1,6	1,8K			
					1,6					

Die eingerahmten Werte bezeichnen die Anzahl von Kubikzentimeter Berylliumsulfatlösung, die in den dazugehörigen Laugenmengen eine eben bemerkbare Trübung verursachten. Unter den eingerahmten Zahlen die Mengen Berylliumlösung, die eine stärkere bis starke Fällung herbeiführten. K bedeutet Kristalle von Kaliumsulfat.

Tabelle 2 b.

Anfangskonzentration KOH Mole pro 1 l	Endkonzentration KOH Mole pro 1 l	Konzentration Be Mole pro 1 l
3,0 -n	2,69-n	0,1071
2,75-n	2,48-n	0,0975
2,5 -n	2,28-n	0,0876
2,25-n	2,07-n	0,0809
2,0 -n	1,85-n	0,0741
1,5 -n	1,41-n	0,0566
1,0 -n	0,96-n	0,0385
0,5 -n	0,49-n	0,0196

Die **Löslichkeit von C** wurde folgendermaßen bestimmt:

Eine größere Menge B wurde auf einem Tonteller in dünner Schicht in trockenem Raume (evakuierter Schwefelsäureexsikkator) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was

ziemlich schnell (je nach Menge einige Stunden bis zwei Tage) erfolgte. Von dem getrockneten Hydroxyd wurden je 0,3 g in gut verschlossenen Hartglaskölbchen mit je 15 ccm Lauge verschiedener Normalität einen Tag lang geschüttelt. Um eine eventuelle Übersättigung zu vermeiden und möglichstes Gleichgewicht der Lösungen zu erreichen, blieben die Kölbchen mit Inhalt nach beendigtem Schütteln noch 3 Tage stehen; hierauf wurde schnell abfiltriert und in je 10 ccm des klaren Filtrates, das sich bei längerem Stehen auch nicht mehr trübte, das Beryllium als BeO (Ansäuern mit HCl und Fällen mit Ammoniak als $Be(OH)_2$) bestimmt. In allen Fällen war das Gleichgewicht nach eintägigem Schütteln erreicht. Um zu erforschen, ob sich dieses höchstens einige Tage alte Hydroxyd C erheblich in seiner Löslichkeit in Laugen von wirklich altem Hydroxyd unterscheidet, wurde Merckses reines Hydroxyd, das schon mindestens $1^1/_2$ Jahre im verschlossenen Glase im Laboratorium stand, in der gleichen Weise mit Kalilauge geschüttelt usw. Das selbstbereitete Hydroxyd soll mit C_1 und das Mercksche Hydroxyd mit C_2 bezeichnet werden. Es ergab sich folgendes:

Tabelle 3a
enthält die Ergebnisse für C_1.

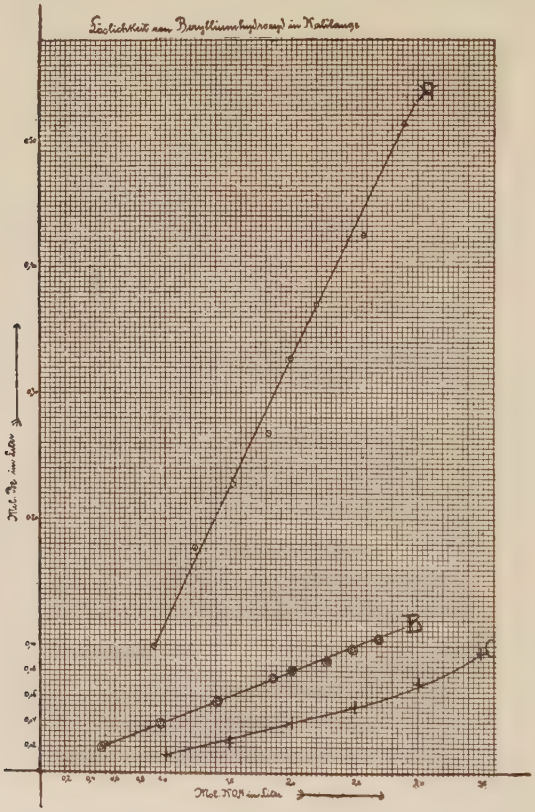
Endkonzentration KOH Mole pro 1 l	BeO Gramm pro 1 l	Be Gramm pro 1 l	Endkonzentration Be Mole pro 1 l
3,5-n	2,38	0,8629	0,0948
3,0-n	1,73	0,6272	0,0689
2,5-n	1,30	0,4713	0,0518
2,0-n	0,97	0,3517	0,0386
1,5-n	0,57	0,2066	0,0227
1,0-n	0,35	0,1268	0,0139

Tabelle 3b
enthält die Ergebnisse für C_2.

Endkonzentration KOH Mole pro 1 l	BeO Gramm pro 1 l	Be Gramm pro 1 l	Endkonzentration Be Mole pro 1 l
3,5-n	2,27	0,8230	0,0904
3,0-n	1,77	0,6417	0,0705
2,5-n	1,25	0,4532	0,0498
2,0-n	0,83	0,301	0,0330
1,5-n	0,48	0,174	0,0191
1,0-n	0,35	0,1268	0,0139

Folgendes Kurvendiagramm gibt die Löslichkeitsversuche von A, B, C wieder. Die Berylliumkonzentrationen stellen die Ordinaten, die Laugenkonzentrationen die Abszissen dar. Die Kurve von Berylliumhydroxyd A zeigte beinahe den gleichen Verlauf wie die Säure von Zinkhydroxyd A nach den Versuchen Kleins, da ja auch mit einem geringen Unterschied beinahe die gleichen Löslichkeitsverhältnisse gefunden wurden, wie sich beim Vergleich der Zahlenreihen ergibt. Das Berylliumhydroxyd A löst sich nämlich in etwas größerer Menge in Kalilauge als Zinkhydroxyd A unter gleichen Versuchsbedingungen. Berylliumhydroxyd B löst sich erheblich weniger als Berylliumhydroxyd A und auch weniger als Zinkhydroxyd B. Die Löslichkeit von Berylliumhydrat B ist ca. 25 % der von Berylliumhydrat A. Berylliumhydrat C ist wieder schwerer löslich als B und A. Interessant ist die Löslichkeitskurve von C_1 und C_2. Der Unterschied zwischen C_1 (selbst hergestellt, höchstens einige Tage alt) und C_2 (mindestens $1^1/_2$ Jahre alt) bezüglich ihrer Löslichkeit ist so gering, daß er auf Versuchsfehler zurückzuführen ist und in der Zeichnung gar nicht zum Ausdruck kommt. Es scheint also C_1 und C_2 ein und dieselbe „Modifikation" darzustellen. Die C-Kurve ähnelt in mancher Beziehung der Löslichkeitskurve, die Wood bei seinen Versuchen mit Beryllium-

hydrat erhalten hat; sie verläuft gegen die Abszisse schwach konvex und scheint sich bei weiterem Verlauf (es wurde zur Erzielung vergleichbarer Resultate nur mit Laugen ähnlicher Konzentrationen wie bei A und B gearbeitet) mit der B-Kurve zu schneiden. Man erhält dann eine dem



Woodschen Kurvenbild sehr ähnliche Kombination. Es liegt die Vermutung nahe, daß Wood, der, wie schon oben erwähnt, mit gesondert hergestellten Hydraten gearbeitet hat, nicht gleich alte Modifikationen bei allen seinen Versuchen in Händen gehabt hat. In den meisten Fällen hat

er ein Berylliumhydrat verarbeitet, das dem C der vorliegenden Versuche entspricht; in einigen anderen Fällen hat er wohl sein gefälltes Hydrat schneller verarbeitet und damit ein Hydrat untersucht, das, weil weniger alt, leichter löslich war und noch dem B sehr nahe kam. Die Löslichkeitskurve, die Klein für sein Zinkhydrat C nach seinen eigenen und anderer Autoren Versuche aufgestellt hat, zeigt ebenfalls eine gegen die Abszisse schwach konvexe Gestalt.

Die Zusammensetzung der Hydroxyde.

Die drei Hydrate des Berylliums A, B, C zeigen eine gänzlich verschiedene Löslichkeit, weshalb sie auch wahrscheinlich eine verschiedene Zusammensetzung haben. Es ist aber, wie auch schon Hantzsch aussprach, kaum möglich, dieselbe mit Sicherheit zu ermitteln, da es nicht gelingt, die Hydrate in dem Zustande, in dem sie gerade mit den Laugen reagieren, einwandfrei zu isolieren. Es ist anzunehmen, daß die löslichen Formen weniger stabil sind als die weniger löslichen. Die grundlegenden Untersuchungen van Bemmelens, die leider viel zu wenig bekannt sind, über zahlreiche Hydrate (z. B. Ferri-, Aluminium-, Magnesiumhydrate u. v. a.) ergaben nun, daß die Hydrate, die wirkliche definierte chemische Verbindungen darstellen, relativ weniger Wasser enthalten. Die wasserhaltigeren Hydrate, die zumeist als Absorptionsverbindungen aufzufassen sind, streben dem stabilen Stadium der wasserärmeren chemischen Verbindung zu. Fällt man also Hydrate aus wässerigen Lösungen, so ist die Zusammensetzung der isolierten gefällten Körper ganz abhängig von der Behandlungsweise. (Temperatur bei der Fällung und beim Trocknen, Wasserdampfdruck in der umgebenden Atmosphäre usw.) Diese Umstände ließen es beinahe aussichtslos erscheinen, die Berylliumhydrate A und B aus

wässeriger Lösung einwandfrei zur Analyse zu bringen, zudem nach van Bemmelens Untersuchungen[1]) die oben geschilderten Verhältnisse ausgeprägt zutage treten. van Bemmelen konnte deutlich zwei verschiedene Arten von Berylliumhydrat unterscheiden; die eine (β-Art) erhielt er durch Fällen einer Berylliumsalzlösung mit Ammoniak, die andere (α-Art) durch Kochen einer alkalischen Berylliumlösung. Die β-Art zeigte sich viel unbeständiger gegen Temperatureinflüsse u. ä., war aber auch viel reaktionsfähiger und enthielt mehr Wasser als die α-Art, die innerhalb weiter auseinanderliegender Temperaturgrenzen beständig war und auf eine einfache chemische Formel ($BeO \cdot H_2O$) stimmte. Außer diesem Hydrat der Formel $BeO \cdot H_2O$, das allem Anschein nach ein chemisches Individuum darstellt, konnte er noch ein Hydrat $2BeO \cdot H_2O$ beobachten, das zwar nicht so beständig wie das erste Hydrat ist, aber doch vielleicht noch chemische Indididualität besitzt.

Die Zusammensetzung von C_1 und C_2 konnte ganz einwandfrei ermittelt werden. C_1, dessen Vorgeschichte ja bekannt war, hatte die Zusammensetzung $H_2BeO_2 = BeO \cdot H_2O$ (gefunden im Mittel mehrerer Analysen 41,15 % H_2O), was ganz den Untersuchungen van Bemmelens entsprach. Das Hydrat C_2, dessen Bereitungsweise nicht bekannt war, zeigte den gleichen Wassergehalt wie C_1. C_2 mußte ja auch mit C_1 identisch sein, da es die gleichen Löslichkeitsverhältnisse besitzt. Das Hydrat B konnte von C_1 nicht sehr abweichen, da die Löslichkeitsverhältnisse ähnlich sind. Die Zusammensetzung von B wurde dadurch ermittelt, daß eine größere Menge Lauge mit Berylliumsulfatlösung bis zum Sättigungspunkt von B versetzt und diese Lösung mit viel absolutem Alkohol gefällt wurde. Der gefällte Körper wurde bei möglichster Vermeidung der Kohlensäure der

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 26 (1882) 227.

Luft schnell mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Die Bestimmung der Schwefelsäure ergab dann den Gehalt an Kaliumsulfat, die Fällung der salzsauren Lösung mit Ammoniak den Berylliumgehalt. Da kein Wasser vorhanden war, konnte aus den erhaltenen Analysendaten berechnet werden, daß das Beryllium in der Form eines Beryllates als Kaliumberyllat vorlag, indem das Verhältnis von Be : K wie 1 : 2,2, entsprechend der Formel H_2BeO_2, war. Die Analyse konnte nur mit unvermeidlichen Fehlern ausgeführt werden, da der gefällte Körper (K_2SO_4 + Beryllat) außerordentlich hygroskopisch war und begierig Kohlensäure aus der Luft anzog.

Die Zusammensetzung von A wurde in gleicher Weise ermittelt. Eine Laugenlösung, die mit A im Gleichgewicht stand, wurde mit absolutem Alkohol gefällt und wie oben weiterbehandelt. Die Analyse war wieder sehr schwer durchzuführen. Es ergab sich ein Beryllat von dem Verhältnis Be : K wie 1 : 1,15. Es mußte deshalb angenommen werden, daß das Berylliumhydrat A als $H_2Be_2O_3$ wirkt.

So gut es möglich war, wurde also die Zusammensetzung der drei Hydrate A, B, C ermittelt. Das Ergebnis, daß B und C die Zusammensetzung $BeO \cdot H_2O = H_2BeO_2$ und A die Zusammensetzung $2BeO \cdot H_2O = H_2Be_2O_3$ besitzt, stimmt mit den Ergebnissen van Bemmelens überein. Klein konnte für seine Zinkhydrate A, B, C die gleichen Verhältnisse finden (A = $H_2Zn_2O_3$, B und C = H_2ZnO_2).

Theoretische Erörterung der erhaltenen Resultate.

Wie schon erwähnt, gelang es Slade, die Natur der Natriumaluminatlösungen aufzuklären. Er wies nach, daß das Aluminiumhydrat in Alkalien nicht in kolloider Form gelöst ist, sondern daß es mit diesen Aluminate bildet, in denen es als einbasische Säure fungiert. Er gelangte unter

Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zu der Gleichung:

$$\frac{a}{b-a} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \cdot \frac{K}{K_w}$$

a bedeutet die Aluminiumkonzentration, b die Laugenkonzentration, α_1 und α_2 die Dissoziationen des Aluminates und der Lauge, K und K_w die Ionenprodukte der Aluminiumsäure und des Wassers.

Klein hat die gleichen Berechnungen für das Zinkhydrat durchgeführt, die als Muster für die nachfolgenden Rechnungen für Berylliumhydrat dienen.

Für die Berylliumhydrate A, B und C (da C_1 dem C_2 entsprechend ist, wurde nur C_1 als C in Betracht gezogen) ergeben sich folgende Verhältnisse.

Berylliumhydrat A.

A hat die Formel $H_2Be_2O_3$ und zerfällt, wie anzunehmen ist, in die Ionen:

$$H_2Be_2O_3 = 2H^{\cdot} + Be_2O_3''.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich für gesättigte Lösungen von $H_2Be_2O_3$, die ja auch vorliegen, die Massenwirkungsgleichung

$$[H^{\cdot}]^2 \cdot [Be_2O_3''] = K_1$$

(K_1 = Ionenprodukt der Berylliumsäure A).

Da die Massenwirkungsgleichung für Wasser:

$$[H^{\cdot}]\,[OH'] = K_\omega$$

ergibt sich durch Division der beiden Gleichungen:

$$\frac{[Be_2O_3'']}{[OH']} = \frac{K_1}{K_\omega^2}. \qquad (1)$$

Bei der Bildung eines Salzes von A gilt folgende Gleichung:

$$6KOH + 2BeSO_4 = K_2Be_2O_3 + 2K_2SO_4 + 3H_2O,$$

d. h. jedes Mol Beryllium nimmt 3 Mole Kaliumhydroxyd weg.

Führt man die Buchstabenbezeichnung der Slade schen Gleichung ein:

$$\frac{a\,\alpha_1}{(b-a)\,\alpha_2} = \frac{K}{K_\omega},$$

so erhält man für die Gleichung (1), da $[Be_2O_3''] = 1/2\,a\,\alpha_1$ und $[OH'] = (b-3\,a)\,\alpha_2$ ist, die Buchstabengleichung

$$\frac{a\,\alpha_1}{(b-3\,a)^2\,\alpha_2^2} = 2\,\frac{K_1}{K_w^2}. \qquad (2)$$

Die undissoziierte Berylliumsäure bleibt hierbei, wie es auch Slade und Klein getan haben, ohne Berücksichtigung, da die Löslichkeit von Berylliumhydrat in reinem Wasser äußerst gering ist und zudem in gesättigten Lösungen die Konzentration des undissoziierten Hydrates konstant bleibt.

Die Konzentration der Kalilauge ist gleich der Gesamtkaliumkonzentration vermindert um die Beryllatkonzentration, also b — a, wenn die nichtdissoziierte Berylliumsäure unberücksichtigt bleibt. Daher ist $[OH'] = (b-3\,a)\,\alpha_2$ (α_2 der Spaltungsgrad der Kalilauge). Für die Dissoziationen des Beryllates (α_1) wurde die ungefähr gleiche Dissoziation von Kaliumsulfat genommen, da gleichartige Salze annähernd die gleiche Dissoziation aufweisen.

Tabelle 4.
Berylliumhydrat A.

a) Endkonzentration Be	b) Endkonzentration KOH	$\frac{1}{2}\cdot\frac{a\,\alpha_1}{(b-3\,a)^2\,\alpha_2^2}$	Mittel
0,5140	2,90	0,16	0,168
0,4256	2,58	0,15	
0,3713	2,20	0,17	
0,3273	2,02	0,17	
0,2688	1,83	0,14	
0,2280	1,54	0,17	
0,1780	1,23	0,18	
0,100	0,90	0,17	

$$\frac{K_1}{K_w^2} = 0{,}168\,.$$

Daraus ergibt sich für K_1 = Ionenprodukt der Berylliumsäure A, da K_w = Ionenprodukt des Wassers bei 18° den Wert $0{,}66 \cdot 10^{-14}$ hat:

$$K_1 = 0{,}168\,(0{,}66 \cdot 10^{-14})^2 = 0{,}73 \cdot 10^{-29}.$$

Berylliumhydrat B.

B hat die Formel H_2BeO_2 und zerfällt in die Ionen:

$$H_2BeO_2 = 2H^{\cdot} + BeO_2''.$$

Daraus ergibt sich die Massenwirkungsgleichung für gesättigte Lösungen von B

$$[H^{\cdot}]^2 \cdot [BeO_2''] = K_2$$

(K_2 = Ionenprodukt der Berylliumsäure B)

oder analog wie bei A:

$$\frac{[BeO_2'']}{(OH')^2} = \frac{K_2}{K_w^2}. \tag{3}$$

Ein B-Salz bildet sich nach folgender Formel:

$$4KOH + BeSO_4 = K_2BeO_2 + K_2SO_4 + 2H_2O;$$

d. h. jedes Mol Beryllium nimmt 4 Mole Kaliumhydroxyd weg.

Mit Buchstabenbezeichnung nach Slade ergibt sich, da

$$[BeO_2''] = a\,\alpha_1 \quad \text{und} \quad [OH'] = (b - 4a)\,\alpha_2$$

ist, für Gleichung (3)

$$\frac{a\,\alpha_1}{(b-4a)^2\,\alpha_2^2} = \frac{K_2}{K_w^2}. \tag{4}$$

Die undissoziierte Berylliumsäure bleibt wieder unberücksichtigt. Dissoziation der Base gleich der von $(b - 4a)$ (siehe oben bei A). Dissoziation des Beryllates gleich der von Kaliumsulfat.

Tabelle 5.
Berylliumhydrat B.

a) Endkonzentration Be	b) Endkonzentration KOH	$\frac{a\,\alpha_1}{(b-4a)^2\,\alpha_2^2}$	Mittel
0,1071	2,69	0,064	0,065
0,0975	2,48	0,063	
0,0876	2,28	0,061	
0,0809	2,07	0,065	
0,0741	1,85	0,068	
0,0566	1,41	0,065	
0,0385	0,96	0,065	
0,0196	0,49	0,067	

$$\frac{K_2}{K_w^2} = 0{,}065\,.$$

Daraus ergibt sich für K_2 = Ionenprodukt der Berylliumsäure B

$$K_2 = 0{,}065 \cdot K_w = 0{,}065\,(0{,}66 \cdot 10^{-14})^2 = 0{,}28 \cdot 10^{-29}\,.$$

Berylliumhydrat C.

C hat die Formel H_2BeO_2 und zerfällt ebenfalls wie B in die Ionen:

$$H_2BeO_2 = 2H^{\cdot} + BeO_2''\,.$$

Die Gleichgewichtsformel für gesättigte Lösungen von C ist:

$$[H^{\cdot}]^2\,[BeO_2''] = K_3$$

(K_3 = Ionenprodukt der Berylliumsäure C)

oder:

$$\frac{[BeO_2'']}{[OH']^2} = \frac{K_3}{K_w^2}\,. \qquad (5)$$

Ein C-Salz bildet sich nach folgender Formel:

$$2KOH + H_2BeO_2 = K_2BeO_2 + 2H_2O\,;$$

d. h. jedes Mol Beryllium verbraucht 2 Mole Kaliumhydroxyd.

Als Buchstabengleichung ergibt sich dann, da

$[BeO_2''] = a\,\alpha_1$ und $[OH'] = (b-2a)\,\alpha_2$:

$$\frac{a\,\alpha_1}{(b-2a)^2\,\alpha_2^2} = \frac{K_3}{K_w^2}\,. \qquad (6)$$

Die undissoziierte Berylliumsäure bleibt wieder unberücksichtigt. Dissoziation der Base gleich der von (b — 2a) (siehe oben bei A). Dissoziation des Beryllates gleich der von Kaliumsulfat.

Tabelle 6.

Berylliumhydrat C (Resultate von C_1).

a) Endkonzentration Be	b) Endkonzentration KOH	$\frac{a\,\alpha_1}{(b-2a)^2\,\alpha_3^2}$	Mittel
0,0948	3,5	0,043	0,033
0,0689	3,0	0,039	
0,0518	2,5	0,030	
0,0386	2,0	0,031	
0,0227	1,5	0,026	
0,0139	1,0	0,032	

$$\frac{K_3}{K_w^2} = 0{,}033;$$

Ionenprodukt der Berylliumsäure C K_2;

$$K_2 = 0{,}033 \cdot K_w^2 = 0{,}033\,(0{,}66 \cdot 10^{-14})^2 = 0{,}144 \cdot 10^{-29}.$$

Aus den geschilderten Versuchen geht hervor, daß sich Berylliumhydrat in starken Alkalien unter Bildung von Beryllaten löst. Das Berylliumhydrat hat als Bodenkörper in den an Beryllium gesättigten Lösungen je nach den vorliegenden Bedingungen verschiedene Zusammensetzung, Beständigkeit und Löslichkeit. Das Berylliumhydrat existiert bei Zimmertemperatur in drei verschiedenen Modifikationen. Beim Vergleich mit den Ergebnissen Kleins über Zinkhydrat ergibt sich, daß das Berylliumhydrat A, also die erste Jugendform, etwas stärker sauer ist als Zinkhydrat A, während die älteren Modifikationen des Berylliumhydrates, die viel beständiger sind als A, weniger reaktionsfähig sind und ihren sauren Charakter zum Teil einbüßen. Zinkhydrat C gleicht ungefähr dem Berylliumhydrat B, während Berylliumhydrat C nur noch halb so sauer ist als Zinkhydrat C. Zum besseren Vergleich folgen die Konstanten

der Ionenprodukte von Zinkhydrat A, B, C und von Berylliumhydrat A, B, C.

$$\begin{aligned} \text{Zn: A: } & K_1 = 0{,}68 \cdot 10^{-29} \\ \text{B: } & K_2 = 0{,}71 \cdot 10^{-29} \\ \text{C: } & K_3 = 0{,}27 \cdot 10^{-29} \\ \text{Be: A: } & K_1 = 0{,}73 \cdot 10^{-29} \\ \text{B: } & K_2 = 0{,}28 \cdot 10^{-29} \\ \text{C: } & K_3 = 0{,}144 \cdot 10^{-29}. \end{aligned}$$

Schließlich kann man noch die Konstante der Säuredissoziation der drei Berylliumhydrate annähernd berechnen, wie es Slade[1]) für sein Aluminiumhydrat und zum Teil für die Klein'schen Zinkhydrate getan hat.

Aluminium-, Zink- und auch Berylliumhydrat erscheinen nur wegen ihrer geringen Löslichkeit im Wasser als so schwache Säuren, wie gewöhnlich angenommen wird. Es konnte aber nachgewiesen werden, daß Aluminiumhydrat als einbasische, Zink- und Berylliumhydrat als zweibasische Säuren gegen starke Alkalien auftreten können, während in sehr verdünnten Laugen ganz gut die Hydrate kolloid gelöst sein können.

Nimmt man als größtmöglichsten Wert für die Löslichkeit der Berylliumhydrate in Wasser an, daß sie sich höchstens mit 1 mg in einem Liter Wasser lösen, so bekommt man eine Konzentration von unfähr 10^{-5} Molen im Liter.

Unter der weiteren Annahme, daß die Dissoziation des Berylliumhydrates A in zwei Stufen verläuft:

$$H_2Be_2O_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + Be_2O(OH)O'$$
$$Be_2O(OH)O' \rightleftarrows H^{\cdot} + Be_2O_3$$

ergibt sich:

$$K_1[H_2Be_2O_3] = [Be_2O(OH)O'] \cdot [H^{\cdot}]$$

und

$$K_2[Be_2O(OH)O'] = [Be_2O_3''] \cdot [H^{\cdot}]$$

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 77 457.

die beiden Gleichungen multipliziert und mit $[Be_2O(OH)O']$ dividiert, ergeben:

$$\frac{K_1K_2[H_2Be_2O_3]\cdot[Be_2O(OH)O']}{[Be_2O(OH)O']} = \frac{[Be_2O(OH)O']\cdot[Be_2O_3'']\cdot[H^{\cdot}]}{[(Be_2O(OH)O']}$$

$$= K_1K_2[H_2Be_2O_3] = [Be_2O_3'']\cdot[H^{\cdot}]^2.$$

Da

$$[Be_2O_3'']\cdot[H^{\cdot}]^2 = 0{,}73\cdot10^{-29},$$

so ist:

$$K_1K_2[H_2Be_2O_3] = 0{,}73\cdot10^{-29}.$$

Nimmt man an, daß das Berylliumhydrat in Wasser unmerklich dissoziiert ist, also die Konzentration $[H_2Be_2O_3] = 10^{-5}$ ist, so kann man annehmen, daß

$$K_1K_2 = \frac{0{,}73\cdot10^{-29}}{10^{-5}} = 0{,}73\cdot10^{-24}.$$

Ist $K_1 = K_2$, dann ist $K_1 = K_2 = 1{,}5\cdot10^{-12}$.

Dieser Wert ist der möglichst kleinste Wert. Sehr wahrscheinlich ist er aber sehr viel größer, da Berylliumhydrat in Wasser viel zu wenig löslich ist, als daß seine Lösung eine Konzentration von 10^{-5} besäße; das Beryllium wird aus wässeriger Lösung quantitativ als Hydrat gefällt, kann deshalb nur eine verschwindend geringe Löslichkeit in Wasser haben. Da ferner das Berylliumhydrat eine ziemlich starke Basis ist und deshalb in wässeriger Lösung sicherlich auch nach $Be'' + 2OH'$ ziemlich weitgehend dissoziiert ist, ist demnach der Wert 10^{-5} für den nicht dissoziierten Anteil sicher zu groß. Wenn die Gesamtdissoziation des sauren und basischen Berylliumhydrates gleich 10^{-5} ist und die Konzentration des nicht dissoziierten Anteiles im Vergleich zur basischen Spaltung klein ist, dann ist eben $[H_2Be_2O_3]$ (sauer) $< 10^{-5}$ und demnach

$$K_1K_2 > 0{,}73\cdot10^{-29}$$

und

$$K_1 = K_2 > 1{,}5\cdot10^{-12}.$$

Für die Konstanten der Säuredissoziation von Beryllium-

hydrat B und C ergibt sich unter den gleichen Voraussetzungen wie bei A, angenommen daß die Hydrate H_2BeO_2 folgendermaßen dissoziieren:

$$H_2BeO_2 \rightleftarrows H^{\cdot} + Be(OH)O'$$
$$Be(OH)O' \rightleftarrows H^{\cdot} + BeO_2''$$

und

K_3 (für B) bezw. K_5 (für C)$\cdot[H_2BeO_2] = [Be(OH)O']\cdot[H']$

K_4 (für B) bezw. K_6 (für C)$\cdot[Be(OH)O'] = [BeO_2'']\cdot[H']$.

Beide Gleichungen multipliziert und mit $[Be(OH)O']$ dividiert ergeben:

$$K_3K_4\,[H_2BeO_2] = [BeO_2'']\cdot[H^{\cdot}]^2.$$

Da $[BeO_2'']\cdot[H^{\cdot}]$ für $B = 0{,}28\cdot10^{-29}$ und für $C = 0{,}144\cdot10^{-29}$, so ist

$$K_3K_4\,[H_2BeO_2] = 0{,}28\cdot10^{-29} \text{ (Hydrat B)}$$

und

$$K_5K_6\,[H_2BeO_2] = 0{,}144\cdot10^{-29},$$

daraus wie bei A:

$$K_3K_4 = \frac{0{,}28\cdot10^{-29}}{10^{-5}} = 0{,}28\cdot10^{-24}$$

und

$$\frac{K_5}{K_6} = \frac{0{,}144\cdot10^{-29}}{10^{-5}} = 0.144\cdot10^{-24}.$$

$$K_3 = K_4 = 0{,}56\cdot10^{-12} \text{ für B}$$

und

$$K_5 = K_6 = 0{,}29\cdot10^{-12} \text{ für C}$$

als denkbar geringste Werte, die aber sicher sehr viel höher sind.

Für die Zinkhydrate A, B, C ergeben sich folgende Konstanten der Säuredissoziation:

$$A = 1{,}4\cdot10^{-12}$$
$$B = 1{,}5\cdot10^{-12}$$
$$C = 0{,}5\cdot10^{-12} \text{ (Slade).}$$

Diese Werte für Beryllium- und Zinkhydrat, die sämtlich sehr viel größer anzunehmen sind, lassen die Annahme

berechtigt erscheinen, daß die beiden Hydrate stärker sauer sind als Aluminiumhydrat (annähernd 10^{-10}) (Slade) und Borsäure ($1{,}7 \cdot 10^{-9}$), die als einbasische Säuren auftreten.

Zusammenfassung.

Das Ausscheiden von Berylliumhydroxyd aus konzentrierteren alkalischen Lösungen läßt sich ohne Annahme eines kolloiden Zustandes des Berylliumhydroxydes erklären, und die Frage, die Ostwald in seinen „Grundlinien" S. 564 aufwirft, wo er sagt:

> „Läßt man eine alkalische Lösung (von Berylliumhydroxyd) lange stehen oder erhitzt sie zum Sieden, so verliert sie fast alles Berylliumhydroxyd, welches sich ausscheidet. Hier entsteht die Frage, wodurch das chemische Gleichgewicht, das vorher bestanden hatte, nun gestört wird, da doch kein neuer Stoff hinzugekommen ist. Die Antwort ist dahin zu geben daß das ausgeschiedene Berylliumhydroxyd eine andere, und zwar beständigere und weniger lösliche Form des Hydroxyds darstellt als die frisch gefällte, die in Alkalien löslich ist. Es ist mit anderen Worten die frische Lösung in bezug auf die neue Form des Hydroxyds übersättigt und kann sich deshalb nicht halten, wenn diese Form zugegen ist. Da die neue Form in den frisch hergestellten Lösungen nicht vorhanden ist, so kann die Ausscheidung erst beginnen, nachdem sich die ersten Spuren davon gebildet haben. Dies geschieht langsam bei Zimmertemperatur, schnell in der Wärme."

konnte auch experimentell beantwortet werden mit dem Ergebnisse, daß:

1. das Berylliumhydrat bei Zimmertemperatur in drei Modifikationen existiert ($A = H_2Be_2O_3$, $B = H_2BeO_2$, $C = H_2BeO_2$) und

2. daß von diesen Hydraten das Hydrat A am unbeständigsten und am löslichsten ist. Aus dem Hydrat A bilden sich unter dem Einfluß der Zeit neue Modifikationen B und C, die beständiger und weniger löslich sind.
3. Die drei Hydrate wirken gegen starke Laugen als zweibasische Säuren unter Bildung von Beryllaten.
4. Für die drei Hydrate gelten in alkalischer Lösung die Massenwirkungsgleichungen:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{a\alpha_1}{(b-3a)^2\alpha_2^2} = \frac{K_1}{K_w^2} \qquad (A)$$

$$\frac{a\alpha_1}{(b-4a)^2\alpha_2^2} = \frac{K_2}{K_w^2} \qquad (B)$$

$$\frac{a\alpha_1}{(b-2a)^2\alpha_2^2} = \frac{K_3}{K_w^2} \qquad (C)$$

5. Die Ionenprodukte von A, B, C: K_1, K_2 und K_3 sind:

$$K_1 = 0{,}73 \cdot 10^{-29}$$
$$K_2 = 0{,}28 \cdot 10^{-29}$$
$$K_3 = 0{,}144 \cdot 10^{-29}$$

6. Die Konstanten der Säurespaltung der Hydrate A, B und C sind:

$1{,}5 \cdot 10^{-12}$ (A)
$0{,}56 \cdot 10^{-12}$ (B)
$0{,}29 \cdot 10^{-12}$ (C)

Diese Werte stellen die kleinstmöglichsten Konstanten vor, sind aber sicher sehr viel größer.

7. Berylliumhydrat in ganz jungem Zustande ist eine etwas stärkere Säure als Zinkhydrat gleicher Altersstufe (wie schon Rubenbauer und Wood angenommen haben) und folgt deshalb der Hantzschen Reihenfolge der relativen Stärke der amphoteren Metallhydrate. Auch die Ergebnisse der Untersuchungen von Haber und van Oordt konnten

vollständig bestätigt werden und erklären sich zwanglos aus dem Vorstehenden.

B. Über kolloide Lösungen von Berylliumoxyd.

Das Studium der kolloiden Stoffe hat in den letzten Jahren eine geradezu überwältigende Fülle von experimentellen Tatsachen zutage gefördert. Die Literaturangaben über die vielseitige Anwendungsmöglichkeit der Kolloidchemie in Wissenschaft und Technik sind ins Ungeheure gewachsen, und es läßt sich noch gar nicht absehen, welch hervorragende Befruchtung auch noch fremde Wissensgebiete, wie z. B. Medizin, Physik und Mineralogie erhalten werden.

Einen breiten Raum in der Kolloidliteratur nehmen die Beschreibungen der Darstellung kolloid gelöster Metalloxyde und der Eigenschaften dieser Lösungen ein. Auf diesem Gebiete gehen die Beobachtungen am weitesten zurück. Gay-Lussac (1810) hatte sich schon mit Aluminiumacetatlösungen beschäftigt; Berzelius beschrieb „b-Kieselsäure“, die jetzt als kolloide Kieselsäure bezeichnet wird. Die Bildungen eigenartiger Pseudolösungen durch Erhitzen von Acetaten haben dann später Crum (1853) und Péan de Saint-Gillis (1855) eingehend studiert. Später beschäftigten sich mit diesem Gegenstand vor allem Graham und Reinitzer. In späterer Zeit haben dieses Gebiet erfolgreich W. Biltz, A. Müller und Ruer bearbeitet.

Die hier besprochenen Arbeiten bezweckten, durch Hydrolyse von Metallsalzen (Acetaten, Nitraten, Chloriden) zu den kolloiden Metalloxyden zu gelangen. Eine weitere Arbeitsmethode wurde durch Verseifung von organischen Metallverbindungen gefunden.

Eine große Anzahl von kolloiden Metalloxyden wurde ferner durch Fällen der Metallsalze mit Alkalien bei Gegenwart verschiedenartigster Schutzkolloide hergestellt.

Allen diesen Kondensationsmethoden sind die Dispersionsmethoden entgegenzustellen. Hier benutzt man die zur dispersen Phase gewünschte Substanz in schon vorbereitetem, höchst fein verteiltem Zustande. Die Darstellung vieler Hydrosole auf diesem Wege beruht zunächst auf der Zuführung von Ionen, wie sie eben für die Hydrosolbildung erforderlich ist. Durch ausgiebiges Waschen wird die Gesamtelektrolytkonzentration, auch die des hydrosolbildenden Elektrolyten vermindert, sodaß bei der Erreichung einer genügenden Verdünnung, die nicht mehr gelbildend wirken kann, die gewünschte Hydrosolbildung eintritt.[1])

Das zu dispersierende Material muß also zuerst in feinster Verteilung hergestellt und dann das hydrosolbildende Ion in geeigneter Konzentration zugeführt werden, indem man seine Konzentration entweder vermindert (Auswaschungsmethoden) oder vermehrt (Peptisationsmethoden).

Die einfachen Auswaschungsmethoden haben keine besondere Bedeutung. Bei analytischen Arbeiten hat man öfters Gelegenheit, das Entstehen kolloider Lösungen beim Auswaschen von Niederschlägen, in erster Linie von Sulfiden und Hydroxyden, zu beobachten.

Für die Methode der Peptisation hat schon Berzelius Beispiele angegeben. Die grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiete kommen jedoch auch hier von Th. Graham (1861—1864), der die kolloiden Oxyde von Aluminium, Chrom und Eisen durch Peptisation mit den entsprechenden Chloriden herstellte.

Eine Weiterbildung der Graham'schen Methode stellen die Versuche von E. A. Schneider[2]) und A. Müller[3])

---

[1]) s. a. Lottermoser u. Rothe, Zeitschr. physikal. Chem. 62 (1908) 359; Kolloidzeitschr. 3 (1908) 31; The Svedberg, Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe.

[2]) Liebigs Ann. der Chem. 257 (1890) 359.

[3]) Zeitschr. anorgan. Chem. 57 311 22.

dar. Diese Autoren erhielten Oxydhydrosole durch Anätzung der Gele, wobei es zwar nicht nötig war, ein Salz, das das im Hydroxydniederschlag eingehende Metall enthält, zu benutzen; es konnten auch zu diesem Zwecke andere Salze verwendet werden, vorausgesetzt, daß sie genügend weitgehend hydrolytisch gespalten waren.

Die Darstellung und die Eigenschaften von Berylliumoxydhydrosol wurden bis jetzt noch nicht beschrieben. Da das Beryllium und das Alluminium in weitgehendem Maße ähnliches Verhalten zeigen, war es von Interesse, die Möglichkeiten der Entstehung kolloider Berylliumoxydlösungen zu studieren und deren Verhalten mit den analogen Aluminiumoxydlösungen zu vergleichen.

Die Hydrolysemethoden zur Darstellung von Berylliumoxydhydrosol führten zu einem wenig befriedigenden Ergebnis, da allem Anschein nach das Nitrat und das Chlorid des zweiwertigen Berylliums doch noch zu wenig hydrolytisch sind und daher zum größten Teil durch die Membran diffundierten.

Bessere Aussichten boten die Kondensationsmethoden. Am besten gelang hier die Darstellung nach dem alten Verfahren von Graham durch Peptisation mit Berylliumchlorid.

Berylliumchloridlösung wurde mit Ammoniak in der Kälte gefällt, das Berylliumhydroxyd sorgfältig ausgewaschen, in Wasser fein verteilt und die Suspension so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis das Berylliumhydroxyd im Überschuß blieb, das dann durch gehärtete Filter abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde dann in Dialysatoren mit Pergamentmembran unter häufigem Wasserwechsel ausgewässert. In manchen Fällen wurden auch Kolloidummembranen verwendet, die sich aber je nach ihrer Herstellungsart sehr verschieden verhielten. Die Kollodiumhäutchen, wie sie z. B. beim langsamen und völligen Eintrocknen auf Glasplatten entstanden, erwiesen sich meistens

als sehr undurchlässig gegen Kristalloide. Kollodiummembrane, durch schnelles Eintrocknen von stark alkoholhaltigem Kolloidum erhalten, waren infolge größerer Porenweite besser zu verwenden.

Zur Erzielung einer schnellen Diffusion hat sich der von R. Zsigmondy und R. Heyer[1]) beschriebene Sterndialysator gut bewährt, der mit Pergament- und Kollodiummembran zur Verwendung kam. Die möglichst schnelle dialytische Reinigung der peptisierten Berylliumlösung war schon aus diesem Grunde sehr erwünscht, da sich das Berylliumoxydhydrosol als sehr unbeständig erwies und sich gegen die lange Berührung mit einer rauhen Membranfläche als sehr empfindlich zeigte.

Die Dialyse, die unter starker Volumzunahme des Dialysatorinhaltes vor sich ging, wurde so lange fortgesetzt, bis in der Berylliumlösung beim Zusatz von Silbernitrat gar keine und nach dem Zusatz von Schwefelsäure und Silbernitrat höchstens eine ganz schwache opaleszierende Trübung auftrat. Der Zusatz von Schwefelsäure ist notwendig, da Zsigmondy und Heyer[2]) nachgewiesen haben, daß Kolloide eine beträchtliche Verringerung der Reaktionsempfindlichkeit auf Cl-Ionen mittels Silbernitrat bewirken können, was aber nicht auf eigentliche Schutzwirkung der Kolloide zurückzuführen ist. Durch vorherigen Zusatz von Schwefelsäure verläuft die Reaktion normal. Bei weiter fortgesetzter Dialyse gerann das Hydrosol sehr bald und vollständig.

Das resultierende Berylliumoxydhydrosol zeigte im reflektierten Licht schwache Opaleszenz und im Lichtkegel einer Bogenlampe starken Tyndalleffekt.

Die ultramikroskopische Betrachtung eines frischen Dialysats zeigte sehr viele kolloide Teilchen in lebhaftester

---

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. **68** (1910) 169.

[2]) loc. cit.

Brownscher Bewegung. Die diskreten Teilchen waren so zahlreich, daß eine Zählung nicht angängig war; sie waren verhältnismäßig klein, bläulich reflektierend und den diskreten Teilchen eines Aluminiumoxydhydrosols sehr ähnlich. Größere Aggregate und Agglomerationen waren nur ganz vereinzelt vorhanden.

Herr M. Brenner, der zurzeit im gleichen Laboratorium mit einer eingehenden Arbeit über kolloide Aluminiumacetatlösungen beschäftigt ist, hat in liebenswürdiger Weise die ultramikroskopische Untersuchung und die vergleichende Beobachtung mit kolloiden Aluminiumoxydlösungen gefördert.

Das Hydrosol des Berylliumoxyds ist irreversibel oder lyophob, da es sich nach dem vorsichtigen Eindampfen nicht mehr löst und auch nach dem Gerinnen, das durch Temperaturerhöhung erzielt wurde, nicht mehr in den Solzustand überging. Nach dem Ausfrieren und Wiederauftauen blieb das Hydrosol zerstört. Auch in allen anderen Fällen zeigte sich das Hydrosol als sehr wenig beständig. Ein Zusatz von Schutzkolloiden (Gelatine, arab. Gummi) verzögerte die Gelbildung bezw. hob sie ganz auf. Es zeigte alle typischen Reaktionen der kolloiden Lösungen; nach dem Schütteln mit Baryumsulfat oder anderen fein verteilten festen Stoffen wurde der kolloide Zustand zerstört. Beim Schütteln mit Benzin ordnete sich das Berylliumhydroxyd an der Begrenzungsfläche in charakteristischer Wabenstruktur an.

Durch Elektrolytzusatz wurde das Hydrosol schnell gelatiniert. Das verschiedene Verhalten der Elektrolyte wurde bezüglich des Einflusses der Temperatur und der Konzentration näher untersucht. Die Einzelversuche wurden in der Weise ausgeführt, daß in sorgfältig gereinigten Reagensgläsern je

2 ccm Hydrosol,

1 ccm Elektrolytlösung und

5 ccm destilliertes Wasser gemischt wurden und nach dem Einstellen in die Thermostaten bei 50° und bei der Temperatur des siedenden Wassers (97°) der Elektrolyteinfluß näher beobachtet wurde. Die Elektrolytkonzentration wurde durch Zugabe von je 0,5, 2,0 und 3,0 ccm variiert.

Es kamen folgende Elektrolytlösungen zur Anwendung:

1/5-n $ZnSO_4$	1/5- n Na_2HPO_4	1/5-n $Na_2S_2O_3$
1/5-n Na_2SO_4	1/5-n $AlCl_3$	1/5-n NaCl
1/5-n $MgSO_4$	1/5-n $CaCl_2$	1/5-n KJ
		1/5-n KBr

Aus der folgenden Tabelle sind die Einzelheiten und die Gerinnungszeiten zu ersehen.

Einfluß des Zusatzes von Elektrolyten auf kolloide Be-Lösung.

Elektrolyt 1/5-n	Je 2 ccm Sol und 5 ccm Wasser				
	bei 50° 0,5 · 1,0 · 2,0 · 3,0 Elektrolyt				bei Siedetemperatur 1,0 cmm Elektrolyt
	0,5 ccm	1,0 ccm	2,0 ccm	3,0 ccm	1,0 ccm
Na_2SO_4	3′	2′	3/4′	30″	unmittelbar ca. 10″
$ZnSO_4$	3′	2′	1′	25″	do.
$MgSO_4$	3′	2′	1′	30″	do.
Na_2HPO_4	$3^1/_4$′	$2^1/_2$′	—	—	25″
$Na_2S_2O_3$	3′	2′	$1^1/_4$′	30″	30″
$AlCl_3$	nach 30′ noch nicht zerstört	3′	—	—	25″
$CaCl_2$	7′	$3^1/_4$′	$1^3/_4$′	35″	45″
NaCl	nach 30′ noch nicht zerstört	5′	—	—	1′
KJ	28′	$5^1/_4$′	—	—	1′
KBr	28′	$5^1/_4$′	—	—	1′

Die relative Wirksamkeit der Kationen bezw. Anionen war im allgemeinen die gleiche, wie sie schon vielfach bei der Gerinnung anderer Hydrosole beobachtet wurde. Am schnellsten wirkten die zweiwertigen Kationen. Einwertige Ionen waren erheblich unwirksamer.

Kataphoretisches Verhalten. Bestimmung des Chlorgehaltes des Berylliumoxydhydrosols.

Zum Schlusse wurde noch in dem Hydrosol, das in 100 ccm 0,048 g BeO enthielt, eine Cl-Bestimmung ausgeführt.

1. Bestimmung der freien Salzsäure: Je 5 ccm wurden mit einer Spur Methylorange versetzt (Methylorange wird durch Berylliumhydroxyd, das auch als Säure auftreten kann, nicht verändert, da es eine höhere Dissoziationskonstante besitzt; Methylorange 10^{-7}, Berylliumhydroxydsäure beiläufig 10^{-10}). Freie Salzsäure war in so verschwindend kleinen Mengen vorhanden, daß sie nicht mehr mit 1/100-n KOH titriert werden konnte.

2. Bestimmung der Gesamtsalzsäure nach Mohr: Je 5 ccm wurden mit einem Tropfen Kaliumchromatlösung aus einer Kapillarröhre versetzt und mit Hilfe einer Kapillarpipette mit 1/100-n Silbernitratlösung titriert. Als Vergleichslösung dienten 5 ccm Wasser mit einem kleinen Zusatz von Kochsalz und einem Tropfen Kaliumchromat lösung, die mit 1/100-n Silbernitratlösung bis zum Umschlag versetzt waren.

> 5 ccm Hydrosol verbrauchten im Durchschnitt 0,2 ccm 1/100-n $AgNO_3$; dies entspricht 0,16 mg Cl in dieser Menge.

3. Bestimmung des Chlorgehaltes durch Destillation mit Schwefelsäure: Nach Jordis[1]) können die geringsten Chloridmengen durch Destillation

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **81** (1910) 292.

mit Schwefelsäure genau bestimmt werden. Dies benutzten auch Zsigmondy und Heyer[1]) in einer besonderen Versuchsanordnung, um die minimalen Mengen Salzsäure in der von ihnen dargestellten kolloiden Kieselsäure zu messen. Die beiden Autoren brachten die kleinen Mengen AgCl im Destillat nicht zur Wägung, sondern verglichen die Trübung, welche ein bestimmter Überschuß von Silbernitrat im Destillat erzeugte, mit der von Standards, die in 10 ccm Wasser 2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und 0,01, 0,02, 0,03 . . . ccm 1/100-n KCl-Lösung enthielten. Die Methode ergab sehr genaue und zuverlässige Resultate. Mit der gleichen Versuchsanordnung wurde im Berylliumoxydhydrosol der Chloridgehalt bestimmt.

Der Destillationsapparat bestand aus einem Jenaer Kölbchen mit einem eingeschliffenen, absteigenden Rohr. Die Destillate wurden unter Wasser aufgefangen. Durch eine seitliche Röhre konnte nach Beendigung der Destillation zur vollständigen Austreibung der Dämpfe aus dem Apparat Luft durchgeblasen werden.

50 ccm des Hydrosols wurden nach Zugabe von wenig Natriumhydroxyd in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand in das Destillationskölbchen gebracht, der Schliff mit konzentrierter Phosphorsäure abgedichtet und schließlich mit Hilfe eines kleinen Röhrchens, das sich in der Kugel des Rohres befand, ca. 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure in den Destillationskolben gegeben.

Die Destillation wurde solange fortgesetzt, bis die Schwefelsäure zum größten Teil übergegangen war.

Nachdem nach mehrstündigem Stehenlassen die Chlorwasserstoffdämpfe völlig absorbiert waren, wurde das Wasser der Vorlage in einen Meßkolben übergespült und auf 1 Liter aufgefüllt. Aliquote Teile (10 ccm) wurden dann mit je 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angesäuert, mit je

---

[1]) loc. cit.

5 Tropfen 1/10-n $AgNO_3$ Lösung versetzt und, wie oben beschrieben, mit den Standards verglichen.

Der Chlorgehalt wurde übereinstimmend mit der Titration gefunden.

100 ccm Hydrosol enthielten also 48 mg BeO
und 3,2 mg Cl′.

Der verhältnismäßig hohe Cl-Gehalt ist durch die basische Natur des kolloiden Berylliumoxyds zu erklären; bekanntlich adsorbieren die Kolloide chemisch affine Stoffe mit besonderer Vorliebe.

Überführungsversuche, die in W-Röhren mit Benutzung eines Stromes von 110 Volt und 6 Ampér durchgeführt wurden, ergaben, daß die diskreten Teilchen der kolloiden Berylliumlösung sich kathodisch abschieden, also in der wässerigen Dispersionsflüssigkeit als positiv geladene Mizellen vorhanden waren.

Da jede hydrolytische Reaktion, bei der eine im fraglichen Lösungsmittel sehr schwer lösliche Verbindung entsteht, die Bildung einer kolloiden Lösung veranlassen kann, wurde noch versucht, Alkosol und Alkogel des Berylliumoxyds herzustellen. Dies gelang sehr leicht beim Zusammenbringen einer sehr konzentrierten Lösung von Berylliumchlorid (97 %igem $BeCl_2$) mit 96 %igem Alkohol.

C. Kolloidchemische Studien mit alkalischen Beryllium- und Zinklösungen.

In dem vorhergehenden Abschnitt „Über die Löslichkeit von Berylliumhydroxyd in Kalilauge“[1]) wurde schon darauf hingewiesen, daß längere Zeit darüber diskutiert wurde, ob das Zinkhydroxyd und das Berylliumhydroxyd befähigt sind, in alkalischen Lösungen Zinkate bezw. Beryllate

[1]) B. Bleyer, Habilitationsschrift, München 1913; B. Bleyer und S. W. Kaufmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 82 (1913).

zu bilden, oder ob diese Hydrate in solchen Lösungen nur in kolloider Form vorhanden wären.

Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes konnte nun in letzter Zeit Klein[1]) an den alkalischen Zinklösungen und Bleyer und Kaufmann[2]) an den alkalischen Berylliumlösungen nachweisen, daß die Hydrate des Zinks und des Berylliums gegen starke Laugen als zweibasische Säuren unter Bildung von Zinkaten bezw. Beryllaten auftreten. Die spontane Ausscheidung von Zink- bezw. Berylliumhydrat aus alkalischen Lösungen, die früher u. a. als Beweis für die kolloide Natur dieser Hydrate angeführt wurde, ließ sich damit erklären, daß diese Hydrate bei Zimmertemperatur in drei verschiedenen chemischen Modifikationen existieren, von denen die eine am unbeständigsten und am löslichsten ist; aus dieser Modifikation bilden sich dann unter dem Einfluß der Zeit neue, die beständiger und weniger löslich sind. Schließlich konnten noch für die verschiedenen Modifikationen des Zink- und des Berylliumhydrates die kleinstmöglichen Konstanten der Säurespaltung berechnet werden.

Zur Stützung dieser experimentellen Ergebnisse sollen nun, da es nicht angängig ist, nur eine physikalisch-chemische Methode zur Lösung dieser Frage zu benutzen, noch mehrere andere miteinander kombiniert angewendet werden.

Im folgenden soll über Diffusionsversuche, ultramikroskopische Beobachtungen, Leitfähigkeitsmessungen und kataphoretische Erscheinungen an alkalischen Zink- und Berylliumlösungen berichtet werden.

W. Herz und W. Fischer[3]) haben als Erste Dialysatorenversuche mit alkalischen Lösungen von amphoteren

[1]) Klein, Zeitschr. anorg. Chem. **74** (1912) 157.
[2]) loc. cit.
[3]) Zeitschr. anorg. Chem. **31,** 352, 454.

Metallhydroxyden ausgeführt. Die beiden Autoren benutzten alkalische Chromsalz-, Zinksalz-, Plumbosalz-, Stannosalz-, Aluminiumsalz- und Berylliumsalzlösungen, die sie durch Zugabe von überschüssiger Natronlauge zu den entsprechenden Metallsalzlösungen herstellten. Sie fanden, daß die alkalischen Beryllium- und Zinksalzlösungen nur in sehr geringem Maße diffundierten; aus der Fähigkeit des Zink- und des Berylliumhydroxyds in sehr geringer Menge diffundierende Salze zu bilden, schlossen sie, daß die beiden Hydrate nur in sehr minimalen Grade Säureeigenschaften besitzen.

Dieser Anschauung trat R. Kreemann[1]) entgegen. Mit Hilfe von Überführungsversuchen in Nernstscher Anordnung[2]) zeigte der Autor, daß bei der Elektrolyse von alkalischen Zinksalzlösungen an der Anode eine Zunahme des Zinkgehaltes zu beobachten war. Die geringe Fähigkeit des Zinks, aus alkalischen Lösungen zu diffundieren, erklärte Kreemann mit der Versuchsanordnung von Herz und Fischer, die die alkalische Zinksalzlösung gegen Wasser diffundieren ließen. Als Kreemann den Dialysatorversuch in der Weise wiederholte, daß er die alkalische Lösung gegen verdünnte Alkalilaugen diffundieren ließ, konnte er in letzteren nach mehrstündigem Stehen größere Mengen von Zink nachweisen.

Diese Versuche Kreemanns unterzog G. Bredig[3]) einer Kritik; er warf die Frage auf, ob die Wanderung des Zinkhydrates als elektrolytisches Zersetzungsprodukt der Zinkate zur Anode nicht auch eine Wanderung von kolloidem Zinkhydrat darstellen könne, da ja auch die Wanderungsrichtung eines Kolloids je nach der Zusammensetzung des Mediums sich umkehren könne.[4]) Kree-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **33** (1902) 87.
[2]) Zeitschr. Elektrochem. **3** 309.
[3]) Zeitschr. anorg. Chem. **34** (1903) 202.
[4]) Hardy, Zeitschr. physik. Chem. **331** 385.

mann erwiderte dann in einer Replik[1]), daß die Größenordnung der von ihm beobachteten Verschiebung unverhältnismäßig viel bedeutender war, als sie bei gleichem Potentialgefälle für Kolloide je zu beobachten gewesen ist.

Ebenfalls im Gegensatz zu den Anschauungen von W. Herz und W. Fischer und Bredig von der hauptsächlich kolloiden Natur der alkalischen Zinklösungen standen die Ergebnisse von F. W. Cottrell[2]), der in einer eingehenden Arbeit „Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem“ durch das Studium der Diffusion von alkalischen Zinksalzlösungen in einer Amalgamelektrode experimentell nachweisen konnte, daß für die Diffusion einer solchen Lösung, falls das Zinkhydrat zum größeren Teil in kolloidem Zustande vorhanden wäre, ein viel geringerer Betrag (entsprechend anderen Kolloiden) zu erwarten gewesen wäre. Diesen Wiederspruch mit den Herzschen Angaben suchte er dadurch zu erklären, daß bei seinen Versuchen ein größerer Überschuß von Alkali und Alkalisulfat angewandt wurde, der das Gleichgewicht zwischen kolloidem Zinkhydroxyd und Zinkat viel weiter nach der Seite des letzteren verschob, als es in den Lösungen der Fall war, die von Herz und Fischer untersucht worden sind. Da diese Autoren gegen reines Wasser diffundieren ließen, so könnte die Verdünnung des Alkalis für die Fällung des Zinkhydroxyds verantwortlich gemacht werden, das dann nach Kreemanns Ansicht die Membran verlegte, so daß es nicht mehr diffundieren konnte.

Die geschilderten bisherigen Dialysatorversuche mit alkalischen Metallhydroxydlösungen wurden zum Zwecke qualitativer Vergleichung angestellt; es wurden keine Angaben über die molekularen Verhältnisse zwischen Metallhydrat und Alkalihydroxyd, die Diffusionsdauer

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **35** (1903) 48.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **42** (1903) 419.

und die relativen Mengenverhältnisse des diffundierten Hydrates gemacht. Auch die Bereitungsweise der alkalischen Metallsalzlösung durch Übersättigen der Salzlösungen mit Alkalilaugen war für eine quantitative Beobachtung wenig geeignet, da die zugleich entstandenen Alkalisalze mit der Zeit nicht ohne Einfluß auf eine event. kolloide Lösung des Metallhydrates bleiben konnten.

Dialysatorversuche mit alkalischen Zink- und Berylliumlösungen.

Zur Vermeidung dieser Fehler wurden zur Ermöglichung quantitativer Anschauung die alkalischen Zink- und Berylliumlösungen durch Lösen von reinem, frisch hergestelltem Zink- bezw. Berylliumhydroxyd in konzentrierter, kohlensäurefreier Kalilauge hergestellt. Die frisch bereiteten Lösungen wurden so lange stehen gelassen, bis sie sich im Gleichgewicht mit den spontan entstehenden schwerlöslichen Modifikationen der Hydrate befanden, d. h. also keine Ausscheidung mehr stattfand.

a) Versuche mit Berylliumlösung.

Die Bestimmung des in der Lösung vorhandenen Alkalis und des Beryllates erfolgte nach der Methode von B. Bleyer und A. Moormann[1]) durch doppelte Titration mit Salzsäure, einmal mit Phenolphthalein als Indikator, wodurch die Menge des freien Alkalis, und dann mit Methylorange als Indikator, wodurch die dem vorhandenen Berylliumhydroxyd äquivalente Säuremenge bestimmt wird.

10 ccm der Lösung enthielten 3,482 g KOH
und 2,952 g $Be(OH)_2$.

Von dieser Stammlösung wurden drei Verdünnungen hergestellt.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **51** (1912) 360.

1. 25 ccm Stammlösung + 25 ccm Wasser
   10 ccm enthielten 1,741 g KOH
   und 1,476 g $Be(OH)_2$.
2. 15 ccm Stammlösung + 35 ccm Wasser
   10 ccm enthielten 1,044 g KOH
   und 0,8856 g $Be(OH)_2$.
3. 5 ccm Stammlösung + 45 ccm Wasser
   10 ccm enthielten 0,3482 g KOH
   und 0,2952 g $Be(OH)_2$.

Diffusion gegen Wasser.

Drei gleichgroße Dialysatoren, die mit Pergamentpapier bespannt waren und deren Membranfläche rund 35 qcm betrug, wurden mit je 50 ccm der drei zu dialysierenden Lösungen beschickt; die Menge des Außenwassers betrug je 250 ccm. Nach Verlauf von 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 16, 48 Stunden wurde das Volumen des Dialysatorinhaltes gemessen und in je 1 ccm nach Verdünnung auf 50 ccm mit je 25 ccm der Gehalt an KOH und $Be(OH)_2$ titrimetrisch bestimmt.

Unmittelbar nach der Volummessung wurde bei den drei Dialysatoren das Außenwasser gleichzeitig erneuert.

Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß Beryllium diffundiert; die Diffusion schreitet am Anfang schnell vorwärts; mit der Abnahme des Alkaliüberschusses im Dialysatorgefäß nimmt die Hydrolyse des Beryllates unter Abscheidung von Berylliumhydroxyd zu.

Noch besser als in der Tabelle ist aus dem Kurvendiagramm 1 die wechselseitige Beziehung zwischen dem diffundierten KOH und dem diffundierten $Be(OH)_2$ zu ersehen.

Die Kurven für das Kaliumhydroxyd und das Berylliumhydroxyd verlaufen anfangs parallel; gegen das Ende des Versuches diffundiert infolge der auftretenden Hydrolyse etwas mehr Kaliumhydroxyd.

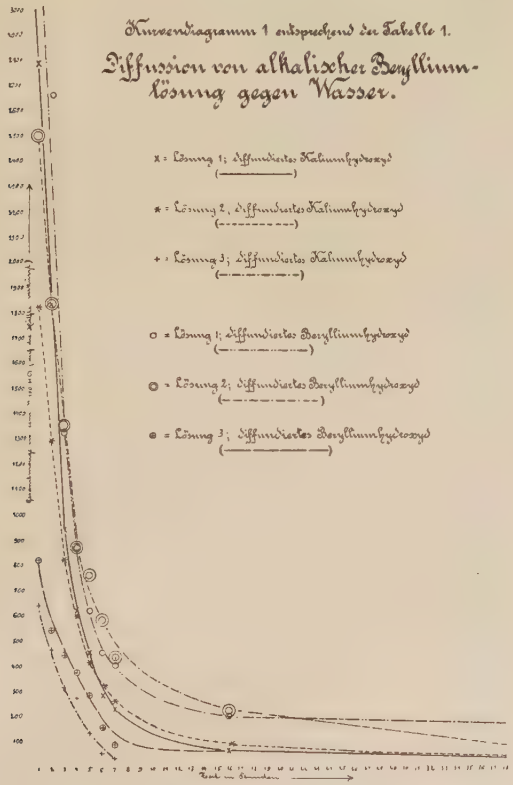
Nach dem Ergebnis der Versuche ist wohl nicht zu bezweifeln, daß ein großer Teil des Berylliumhydrates in

Tabelle 1.

Diffusion von alkalischer Berylliumlösung gegen Wasser.

Wasserwechsel nach Std.	Volumen			Verbrauchte ccm $\frac{n}{100}$-HCl; Indikator: Phenolphthalein						Verbrauchte ccm $\frac{n}{100}$-HCl; Indikator: Methylorange					
	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	Lösung 1		Lösung 2		Lösung 3		Lösung 1		Lösung 2		Lösung 3	
	ccm			1 ccm	Gesamt	1 ccm	Gesamt	1 ccm	Gesamt	1 ccm	Gesamt	1 ccm	Gesamt	1 ccm	Gesamt
1	59	61	64	100	5900	60	3660	20	1280	146	8614	82	5002	26	1664
2	59	68	78	62	3658	38	2584	12	936	90	5310	54	3672	14	1092
3	58	75	88	32	1856	22	1650	7	616	40	2668	36	2700	10	880
4	56	79	97	22	1232	16	1264	3,6	349,2	31	1736	22	1738	7,6	747,4
5	56	82	97	16	896	10	820	2,6	252,2	22	1232	18,6	1515,2	5,6	553,2
6	50	89	103	11	550	7,2	640,8	1,0	103	19	900	12,8	1139,2	2 8	299,6
7	55	90	107	8,2	451	5,8	522	0,6	6,42	14,6	803	9,6	864	2,4	147,2
16	59	90	109	2,2	129,8	1,3	117	mit Phenolphthalein keine Rötung mehr!		6,8	401,2	4,6	414	1,6	174,4
48	64	97	109	0,70	44,8	0,3	29,1			4,6	294,4	1,6	155,2	1,3	141,7

den alkalischen Lösungen als Beryllat enthalten ist, das als solches durch die Membran auch gegen Wasser diffundiert. Bei zunehmender Verdünnung nimmt dann das Beryllat erheblich ab und verschwindet schließlich völlig,



um dann unter Umständen kolloiden Lösungen Platz zu machen.

Diffusion gegen verdünnte Kalilauge.

Ganz entsprechend den vorher geschilderten Versuchen wurde eine alkalische Berylliumlösung in den nämlichen

Tabelle 2.

Diffusion von alkalischer Berylliumlösung gegen verdünnte Kalilauge.

Wechsel d. Kalilauge im Außengefäß n. Std.	Volumen			Verbrauchte ccm $\frac{n}{100}$-HCl, Indikator: Phenolphthalein						Verbrauchte ccm $\frac{n}{10}$-HCl, Indikator: Methylorange					
	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	Lösung 1		Lösung 2		Lösung 3		Lösung 1		Lösung 2		Lösung 3	
	ccm			1 ccm	Gesamt	1 ccm	Gesamt	1 ccm	Gesamt	1 ccm	Gesamt	1 ccm	Gesamt	1 ccm	Gesamt
1 $\frac{n}{20}$ KOH	52	52	60	116	6032	60	3120	24	1200	180	9360	88	4576	30	1800
2 $\frac{n}{20}$ KOH	51	52	62	82	4182	48	2496	16	992	120	6120	62	3224	19	1178
3 $\frac{n}{40}$ KOH	50	52	70	61	3050	42	2184	12	840	86	4300	48	1250	18	1260
4 $\frac{n}{40}$ KOH	50	53	70	51	2350	32	1864	8,6	602	69	3450	40,4	2100	13,4	938
5 $\frac{n}{100}$ KOK	50	53	70	43,8	2190	30,4	1632,2	5,8	406	59,2	2960	35,6	1886	10,4	728
6 $\frac{n}{100}$ KOK	50	53	70	39,2	1960	29,8	1579,4	4,4	308	52,6	2630	30,8	1632	9,4	658

Gefäßen der Dialyse unterworfen, mit dem Unterschiede, daß in der Außenschale verdünnte Kalilauge vorhanden war.

Die Stammlösung enthielt in 10 cmm:

1,314 g KOH

und 0,711 g $Be(OH)_2$.

Aus dieser Lösung wurden folgende Verdünnungen hergestellt:

Lösung 1. 50 ccm Stammlösung + 0 ccm Wasser
10 ccm enthielten 1,314 g KOH
und 0,711 g $Be(OH)_2$.

Lösung 2. 25 ccm Stammlösung + 25 ccm Wasser
10 ccm enthielten 0,657 g KOH
und 0,355 g $Be(OH)_2$.

Lösung 3. 10 ccm Stammlösung + 40 ccm Wasser
10 ccm enthielten 0,263 g KOH
und 0,142 g $Be(OH)_2$.

Die Außenschale enthielt in den ersten beiden Stunden je 250 ccm ca. $\frac{n}{20}$-KOH, in den beiden folgenden Stunden ca. $\frac{n}{40}$-KOH, in den letzten Stunden ca. $\frac{n}{100}$-KOH. Die Messung des Flüssigkeitsvolumens und die Analyse wurden in gleicher Weise wie bei der ersten Versuchsreihe vorgenommen. Die weiteren Einzelheiten sind aus der Tabelle 2 zu entnehmen.

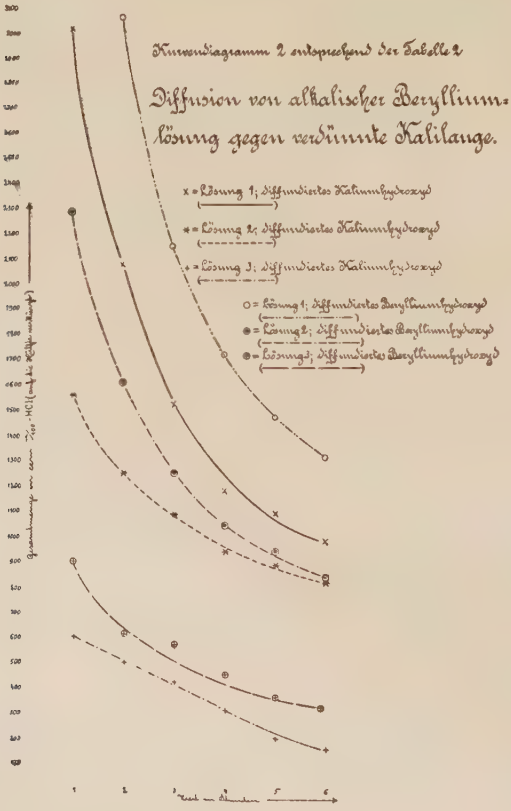
Die Kurven (Diagramm 2) verlaufen im gleichen Sinn wie bei der Diffussion gegen Wasser, d. h. auch gegen verdünnte Lauge diffundiert das Berylliumhydroxyd als Beryllat.

b) Versuche mit Zinklösung.

Die alkalische Zinklösung wurde durch Lösen von frisch gefälltem, ausgewaschenem Zinkhydroxyd in überschüssiger starker Kalilauge hergestellt. Es bedurfte

längeren Stehenlassens, bis die Zinkatlösung stabil geworden war und kein Zinkhydrat mehr ausfiel.

Der Gehalt an überschüssigem Kaliumhydroxyd wurde durch Titration bei Verwendung von Phenolphthalein als



Indikator, der Zinkgehalt nach Zugabe von Natriumdiphosphatlösung elektrolytisch bestimmt.

Die Stammlösung enthielt in 10 ccm
3,505 g KOH
und 0,3484 g $Zn(OH)_2 = 0{,}2292$ g Zn.

Es wurden wieder drei Verdünnungen hergestellt:

Lösung 1. 50 ccm Stammlösung + 0 ccm Wasser
10 ccm enthielten 3,505 g KOH
und 0,229 g Zn.

Lösung 2. 40 ccm Stammlösung + 10 ccm Wasser
10 ccm enthielten 2,804 g KOH
und 0,1835 g Zn.

Lösung 3. 30 ccm Stammlösung + 20 ccm Wasser
10 ccm enthielten 2,103 g KOH
und 0,1357 g Zn.

Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie sie oben beschrieben wurde. Zur Analyse wurde je 1 ccm der zu dialysierenden Lösung herausgenommen, auf 50 ccm verdünnt; in je 10 ccm wurde das Kaliumhydroxyd mit $\frac{n}{10}$-HCl und in den verbleibenden 40 ccm der Zinkgehalt bestimmt. Die Diffusion erfolgte gegen je 250 ccm Wasser.

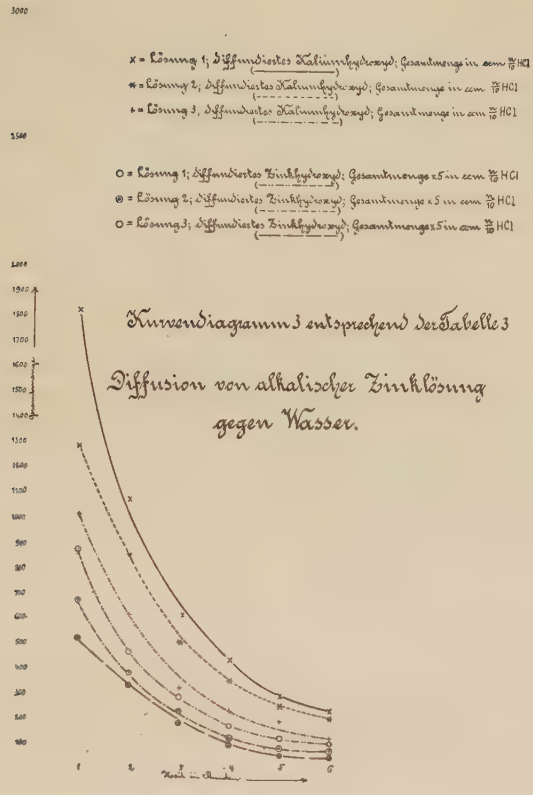
Aus der Tabelle 3 sind die Einzelheiten zu entnehmen; das elektrolytisch gefundene Zink wurde auf Zinkhydroxyd umgerechnet, das wieder zur besseren Vergleichbarkeit in äquivalenten Mengen $\frac{n}{10}$-HCl angegeben wird.

Der Tabelle 3 entspricht das Kurvendiagramm 3. Der Verlauf der Kurven ist der gleiche wie bei den alkalischen Berylliumlösungen. Infolge des großen Alkaliüberschusses diffundiert im Verhältnis bedeutend mehr Kaliumhydroxyd. Es ist die Annahme berechtigt, daß ein großer Teil des Zinkhydroxyds als Zinkat gelöst ist, das als solches auch gegen Wasser diffundiert. Die zunehmende Verdünnung bewirkt weitgehende Hydrolyse, wodurch sich die Diffusion einem Endwert nähert.

Tabelle 3.

Diffusion alkalischer Zinklösung gegen Wasser.

Entnahme nach Stunden	Volumen			Verbrauchte ccm $\frac{n}{10}$-HCl; Indikator Phenolphthalein						Diffundiertes Zinkhydroxyd, ausgedrückt in ccm $\frac{n}{10}$-HCl					
	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	Lösung 1		Lösung 2		Lösung 3		Lösung 1		Lösung 2		Lösung 3	
	ccm			1 ccm	Gesamt	1 ccm	Gesamt	1 ccm	Gesamt	1 ccm	Gesamt	1 ccm	Gesamt	1 ccm	Gesamt
1	51	52	52	35,5	1810,9	24,5	1274,0	19,5	1014,0	3,43	174,8	2,640	134,64	2,04	104,06
2	52	53	53	20,5	1066,0	16,0	848,0	11,5	609.5	1,769	92	1,46	76,26	1,27	66,14
3	52	53	54	11,5	598,0	9,5	503,5	6,0	324,0	1,074	55,84	0,92	48,04	0,68	35,68
4	53	54	56	7,95	421,4	6,55	353,0	3,2	232,0	0,662	35,1	0,43	23,12	0,38	19,94
5	55	57	58	5,1	280,5	4,55	259,5	3,75	210	0,465	25,6	0,32	17,94	0,19	10,02
6	56	58	60	4,0	224,0	3,55	206,0	2,2	120	0,340	19,72	0,24	13,66	0,15	8,34



Leitfähigkeit von alkalischen Beryllium- und Zinklösungen.

Einen Einblick in die Natur der alkalischen Beryllium- und Zinklösungen gewährt die Bestimmung der Leitfähigkeit.

Bei kolloiden Lösungen wird dieselbe hauptsächlich von der Alkalilauge abhängen, und das Ausfällen von Beryllium- bezw. Zinkhydrat kann die Leitfähigkeit nur in unbedeutendem Maße vermindern. Sind dagegen in den alkalischen Lösungen Beryllate bezw. Zinkate vorhanden,

so muß durch das Ausfällen der Hydrate eine Verminderung der leitenden Stoffe und damit der Leitfähigkeit eintreten.

Frisch gefälltes und sorgfältig ausgewaschenes Beryllium- bezw. Zinkhydroxyd wurde in überschüssiger, kohlensäurefreier Kalilauge gelöst und in einem Anteil die elektrische Leitfähigkeit dieser Lösungen bestimmt. Aus einem anderen Anteil der alkalischen Lösungen wurden durch Kochen die Metallhydrate gefällt, diese durch gehärtete Filter abfiltriert und die Filtrate wieder in Bezug auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht.

Es zeigte sich, daß die Leitfähigkeit nach dem Erhitzen und Filtrieren niedriger war, weil voraussichtlich das Beryllium- bezw. Zinkhydroxyd in den ursprünglichen alkalischen Lösungen wenigstens zum Teil als Beryllat bezw. Zinkat vorhanden war.

Bei den alkalischen Berylliumlösungen lagen die Verhältnisse folgendermaßen:

Die frisch bereitete, ausgekochte Lösung verbrauchte für je 5 ccm 8,5 1/1-n-HCl (Phenolphthalein als Indikator), entsprechend dem Gehalt an Kaliumhydroxyd, und 11,6 ccm 1/1-n-HCl (Methylorange als Indikator), entsprechend dem Gehalt an Berylliumhydroxyd.

Die spezifische Leitfähigkeit dieser Lösung betrug bei 25° 0,001684.

Ein Teil der frisch bereiteten alkalischen Berylliumlösung wurde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und das gefällte Berylliumhydroxyd abfiltriert. Die gekochte Lösung verbrauchte für je 5 ccm 8,3 ccm 1/1-n-HCl (Phenolphthalein als Indikator), entsprechend dem Gehalt an Kaliumhydroxyd und 8,6 ccm 1/1-n-HCl (Methylorange als Indikator), entsprechend dem Gehalt an Berylliumhydroxyd.

Die spezifische Leitfähigkeit der gekochten Lösung betrug bei 25° 0,001519.

In analoger Weise wurde die Bestimmung der alkalischen Zinklösung ausgeführt:

Die frisch bereitete, ungekochte Lösung wurde 24 Stunden stehen gelassen, bis dieselbe sich im Gleichgewicht befand, und dann durch ein gehärtetes Filter abfiltriert. 5 ccm dieser Lösung verbrauchten 6,2 $\frac{n}{1}$-HCl (Indikator Phenolphthalein), entsprechend einem Gehalt an Kaliumhydroxyd, in weiteren 5 ccm wurden elektrolytisch 0,0408 g Zink gefunden.

Die spezifische Leitfähigkeit dieser Lösung betrug bei 25° 0,0011816.

Ein Teil der alkalischen Zinklösung wurde wie bei der alkalischen Berylliumlösung am Rückflußkühler erhitzt. In 5 ccm dieser Lösung war 0,026 g Zn enthalten. Zur Neutristallisation von 5 ccm wurden 6,3 ccm $\frac{n}{1}$-HCl verbraucht (Indikator Phenolphthalein), entsprechend dem Gehalt an Kaliumhydroxyd.

Die spezifische Leitfähigkeit der gekochten Lösung betrug bei 25° 0,001161.

Ultramikroskopische Untersuchungen von alkalischen Beryllium- und Zinklösungen.

Aus den Diffusionsversuchen geht einwandfrei hervor, daß ein großer Teil des Berylliums- bezw. Zinkhydroxyds in den alkalischen Beryllium- bezw. Zinklösungen als Beryllat bezw. als Zinkat gelöst vorhanden ist. Neben diesen molekular- bezw. iondispersen Verbindungen können aber auch noch kolloide Lösungen dieser Metallhydrate auftreten, was sich mit Hilfe des Ultramikroskops entscheiden läßt.

Zu diesem Zwecke wurden Beryllat- und Zinkatlösungen von verschiedenem Alter und verschiedener Vorgeschichte in einem Kardioidultramikroskop untersucht.

Ganz frisch bereitete Beryllatlösung zeigte im Licht-

kegel einer Bogenlampe deutlichen Tyndalleffekt und bei ultramikroskopischer Betrachtung lebhafte Brownsche Bewegung. Es waren größere stark lichtbrechende, bläulich reflektierende Aggregate zu beobachten.

Ganz frisch bereitete Zinkatlösung erwies sich als weniger inhomogen. Der Tyndalleffekt war schwächer, die diskreten Partikeln waren nicht so zahlreich, von geringerer Größe und weniger stark lichtbrechend.

Eine Beryllatlösung, die längere Zeit gestanden war, zeigte im wesentlichen das gleiche Bild wie die frisch bereitete Beryllatlösung. Die diskreten Teilchen waren vielfach zu Agglomeraten zusammengelagert.

Eine gegen Wasser dialysierte Beryllatlösung erwies sich als bedeutend stärker inhomogen; ebenso eine gekochte, nicht dialysierte, durch ein gehärtetes Filter filtrierte Beryllatlösung, die zahlreiche, in lebhaftester Bewegung befindliche Kolloidteilchen aufwies.

In einer sieben Tage alten Zinkatlösung waren die diskreten Teilchen schon zur Ruhe gekommen; so war nur vereinzelt eine träge Bewegung wahrzunehmen; auch der Tyndalleffekt war bedeutend zurückgegangen.

Es erwies sich also durch die ultramikroskopische Untersuchung, daß in den alkalischen Beryllium- und Zinklösungen neben Beryllat- bezw. Zinkatbildung auch inhomogene kolloide Lösungen von Beryllium- bezw. Zinkhydrat auftreten.

Kataphorese von alkalischen Beryllium- und Zinklösungen.

An einer alkalischen Zinksalzlösung konnte bereits Kreemann[1]) durch Überführungsversuche nachweisen, daß zumindest die größere Menge des gelösten Zinkhydrates in Form von gelöstem Alkalizinkat vorliegt.

[1]) loc. cit.

Ähnliche Überführungsversuche wurden mit frisch bereiteten Beryllium- und Zinklösungen in W-Röhren unter Anwendung eines Stromes von ca. 0,3 Amp. und 110 Volt durchgeführt.

Es ergab sich an der Anode eine Zunahme des Beryllium- und Zinkgehaltes; man kann also annehmen, daß in den untersuchten Lösungen Beryllate bezw. Zinkate der Formel BeO_2K_2 bezw. ZnO_2K_2 vorliegen, von denen bei der Elektrolyse die Ionen BeO_2'' bezw. ZnO_2'' zur Anode wandern.

Die Anreicherung des Beryllium- und Zinkgehaltes an der Anode kann aber auch durch die Wanderung der vorhandenen kolloiden Teilchen mitbedingt werden. Die kolloiden Teilchen wandern zwar in den meisten Fällen zur Kathode, doch kann sich ihre Wanderungsrichtung nach der Zusammensetzung des Dispersionsmediums auch umkehren.

Da die Überführungsversuche nur einen qualitativ vergleichenden Wert besitzen, wird auf die Wiedergabe von Zahlen verzichtet.

Zusammenfassung.

1. Die Folgerungen, die sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes aus den Versuchen über die Löslichkeit von Beryllium- und Zinkhydroxyd in Kalilauge ergaben, daß nämlich diese Hydrate als zweiwertige Säuren zu fungieren vermögen, konnten eine weitere Bestätigung erhalten durch die Ergebnisse von Diffussionsversuchen, durch die Bestimmung der Leitfähigkeit und durch Überführungsversuche, die mit alkalischen Beryllium- bezw. Zinklösungen angestellt wurden.
2. Die Beryllate bezw. Zinkate sind nur bei großem Alkaliüberschuß beständig. Durch Verdünnen der alkalischen Beryllium- bezw. Zinklösungen werden

die primär entstehenden Beryllate bezw. Zinkate unter Bildung kolloider Hydratlösungen hydrolysiert.

3. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch in frisch bereiteten alkalischen Beryllium- bezw. Zinklösungen die Hydrate des Berylliums bezw. des Zinks teilweise als Beryllat bezw. Zinkat und teilweise kolloid gelöst enthalten sind.

D. Die amorphen Hydrate des Zinkoxyds.

Gelegentlich der Untersuchung über die Natur der alkalischen Berylliumlösungen, die durch die Erforschung der Löslichkeit des Berylliumhydroxyds in Kalilauge klargestellt werden konnte,[1]) wurde schon darauf hingewiesen, daß in letzter Zeit Klein,[2]) im Gegensatz zu den Ergebnissen anderer Autoren die eindeutige Säurenatur des Zinkhydrates nachweisen konnte. Während man früher zu der Anschauung neigte, daß die alkalischen Zinklösungen vorwiegend kolloider Natur seien, fand Klein mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes, daß das Zinkhydroxyd bei Zimmertemperatur in wenigstens drei Modifikationen von verschiedener Zusammensetzung und Beständigkeit und daher auch verschiedener Löslichkeit vorkommt. Diese verschiedenen Hydrate bilden mit starken Alkalien echte Salze, Zinkate, und wirken dabei als zweibasische Säuren.

Bei dieser Untersuchung kam nur ein kleines Temperaturbereich in Frage, nämlich die Zimmertemperatur, und es wurde die Frage nicht weiter verfolgt, die Beständigkeit der beobachteten Zinkhydratmodifikationen unter anderen Versuchsbedingungen, Änderung der Temperatur, Art der Bereitung und wechselnde Luftfeuchtigkeit, näher zu beobachten.

---

[1]) s. S. 2 ff. dieser Diss. und Zeitschr. für anorgan. Chem. Bd. 82 (1913) S. 71 ff.

[2]) Zeitschr. für anorgan. Chem. Bd. 74 (1912) S. 157 ff.

Die Notwendigkeit einer Untersuchung in dieser Richtung wurde durch die oben zitierte Versuchsreihe über die Löslichkeit des Berylliumhydroxyds in Kalilauge klar. Diese Versuche ergaben ganz ähnlich wie beim Zinkhydroxyd, daß das Berylliumhydrat bei Zimmertemperatur ebenfalls in drei wohldefinierten chemischen Modifikationen vorkommt.

Dieses Ergebnis war in vieler Beziehung interessant, da man nach den Angaben der Autoren, die früher über dieses Thema arbeiteten, hätte erwarten können, daß das Berylliumhydrat nicht befähigt wäre, in homogenen, d. h. dem Gesetze der einfachen chemischen Proportion entsprechenden Verbindungen vorzukommen. Auch die Untersuchungen von van Bemmelen über die Hydrate des Berylloxyds[1]) ließen die Frage, ob das Berylliumhydrat als chemische Verbindung existiert, in mancher Hinsicht offen. Van Bemmelen hat bekanntlich in seinen klassischen Untersuchungen über die Zusammensetzung der amorphen Hydrate von SiO_2, MnO_2, SnO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 und Cr_2O_3 gefunden, daß die Konstitution derselben keiner einfachen Formel entspricht, daß sie vielmehr sowohl von der Temperatur als auch von der Art der Bereitung abhängig ist. Der Molekularzustand ändert sich beim Trocknen und beim Erhitzen und damit auch der Hydratwassergehalt. Aus allen Beobachtungen drängte sich van Bemmelen die Betrachtung auf, daß solche, aus ihren Lösungen kolloid abgeschiedene Hydrate noch in keinen dauernden Gleichgewichtszustand gekommen, also fast nie homogen sind und dadurch scheinbar dem Gesetze der einfachen chemischen Proportionen nicht entsprechen. Jedoch mußte es scheinen, daß sie unter bestimmten Umständen in einen solchen Zustand gebracht werden können, daß sie nicht allein ganz homogen werden, sondern auch chemische Verbindungen, also Hydrate, darstellen, die innerhalb weiter auseinander liegender Tempe-

[1]) Journal f. prakt. Chemie (2) Bd. 26 (1882) S. 227 f.

raturgrenzen beständig und nach einer einfachen Formel zusammengesetzt sind.

Diese Ansicht fand van Bemmelen durch seine Untersuchungen vollauf bestätigt. Was die Hydrate des Berylloxydes anlangt, konnte der Autor nachweisen, daß bei der Bildung des gelatinösen Hydrates keine homogene Substanz, sondern ein Gemisch von Hydraten entsteht, welche verschiedenartig konstituiert und zusammengesetzt sind, und daß sich diese Hydrate bei derselben Temperatur ungleich verhalten, das will sagen, daß jedes einer eigenen Temperatur und auch einer anderen Zeit bedarf, um in denselben Molekularzustand und in dasselbe niedere Hydrat oder Anhydrid überzugehen. Dann muß also bei jeder Versuchstemperatur unterhalb der Anhydridbildungstemperatur ein Gemisch von zwei oder mehreren Hydraten erhalten werden.

Die zahlreichen möglichen Hydrate des Berylloxyds, wie sie je nach den verschiedensten Versuchsbedingungen entstehen, können demnach nicht durch rationelle Formeln ausgedrückt werden. Als definierte chemische Verbindung ist nur das Hydrat $BeO \cdot H_2O$ anzusprechen, die aus allen Hydraten unter bestimmten Temperaturbedingungen entsteht. Mit diesen Versuchsergebnissen stehen die Folgerungen der Versuchsreihe über die Löslichkeit von Berylliumhydroxyd in Kalilauge in gutem Einklang.

Es erschien nun von großem Interesse, im Zusammenhang mit den schon erwähnten Kleinschen Versuchen über das Verhalten von Zinkhydroxyd als Säure und den Bemmelenschen Arbeiten über die amorphen Hydrate, die Zusammensetzung und Konstitution der Zinkhydrate unter wechselnden Versuchsbedingungen zu studieren.

Über diesen Gegenstand liegen bis jetzt in der Literatur nur wenige Angaben vor. Während schon von vielen Autoren über die alkalischen Zinkhydroxydlösungen gearbeitet und über die Frage, ob das Zinkhydrat ein amphoterer Elektrolyt ist oder mit Laugen nur kolloide

Lösungen eingeht, ausgiebig diskutiert wurde, hat bisher nur ein Autor die Konstitution für Zinkhydrate unter verschiedenen Versuchsbedingungen näher untersucht. De Forcrand[1]) hat das auf nassem Wege hergestellte amorphe Zinkoxyd einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Er fand, daß das durch Fällung erhaltene amorphe Hydroxyd keine feste Zusammensetzung hat, bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd nur langsam Wasser abgibt und beim Erhitzen neben einer Wasserabgabe zugleich eine Polymerisation erfährt. Zwischen 0—160° entstehen Metazinksäuren bis zur Polymerisation von $Zn_{10}O_{10} \cdot 11H_2O$, zwischen 160—250° erfolgt im wesentlichen die Abgabe von 7 Mol. H_2O und über 250° bis zur Rotglut findet neben Wasserverlust wieder Polymerisation statt bis das reine Zinkoxyd zurückbleibt. Das entwässerte Zinkoxyd nimmt in feuchter Luft wieder Wasser auf, wobei die verschiedenen kondensierten Hydrate wieder auftreten.

Die folgenden Versuche über die Hydrate des Zinkhydroxydes sollten eine Ergänzung der Kleinschen Arbeit und zugleich im Anhang an die van Bemmelenschen Untersuchungen eine Vervollständigung der Arbeiten über die amorphen Hydrate bilden.

Wie schon mehrfach erwähnt, hängt die Zusammensetzung der amorphen Hydrate viel von der Art ihrer Bereitung ab. Um diesen Einfluß beim Zinkhydroxyd näher kennen zu lernen, wurde dieses auf dreierlei Weise hergestellt. Die entsprechenden Hydrate wurden im folgenden mit α, β und γ bezeichnet.

Bereitung des Hydrates α.

Reines Zinkoxyd wurde in Salzsäure gelöst, mit reinem Kaliumhydroxyd ausgefällt und in überschüssiger Lauge

[1]) Comptes rendues de l'Acad. des sciences Bd. 135 (1902) S. 36 ff.

wieder gelöst; die alkalische Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt und gekocht. Es setzte sich bald körniges Zinkhydroxyd ab, das in einem eigens konstruierten Apparat unter Abschluß der Luftkohlensäure 3 Tage lang mit kochend heißem Wasser ausgewaschen wurde. Das so gewonnene dichte, körnige Zinkhydroxyd wurde auf Tonteller bei Zimmertemperatur in einem Strom kohlensäurefreier Luft getrocknet und hierauf möglichst fein zerrieben.

Die Zusammensetzuug dieses Hydrates wurde auf folgendem Wege ermittelt:

ca. 1 g Substanz wurde in einem Porzellanschiffchen abgewogen, dasselbe in die Mitte einer ungefähr 20 cm langen und 1,5 cm weiten horizontal gehaltenen Röhre von schwerschmelzbarem Glase eingeschoben; das eine Ende des Rohres war mit einem Natronkalk-Schwefelsäuretrockenapparat, das andere Ende mit 3 U-förmigen, mit Kohlendioxyd gesättigten, gewogenen Chlorkalciumröhren und 2 gewogenen Natronkalkröhren verbunden; der rechte Schenkel des letzten Natronkalkrohres war $^1/_3$ mit Chlorkalzium gefüllt, um das bei der Adsorption frei gewordene Wasser ($2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$) zurückzuhalten. Die Substanz wurde sodann allmählich zum starken Glühen erhitzt, unter beständigem, aber langsamem Durchleiten von Luft, bis keine Erwärmung der Natronkalkröhren mehr konstatiert werden konnte.

Die im Luftstrom erkalteten Chlorkalzium- und Natronkalkröhren wurden gewogen. Die Gewichtszunahme gab die Menge Wasser und Kohlendioxyd und das Gewicht des Rückstands im Schiffchen die Menge Zinkoxyd an.

Als Mittelwert mehrerer Analysen wurde gefunden:

Zinkhydrat α unter Luftabschluß ausgewaschen und getrocknet:

$$ZnO \cdot (0{,}097) H_2O \cdot 0{,}03\ CO_2.$$

Das auf gleiche Weise bereitete, aber an der Luft

ausgewaschene und getrocknete Hydroxyd enthielt annähernd gleiche Menge Wasser, jedoch mehr Kohlendioxyd entsprechend der Formel:

$$ZnO \cdot 0{,}11\, H_2O \cdot 0{,}17\, CO_2.$$

Bereitung des Hydrates β.

Als weiteres Zinkhydroxyd war ein solches vorgesehen, das durch Fällung einer Zinksalzlösung mit Ammoniak hergestellt werden sollte. Die Aussichten, auf diesem Weg ein reines, von basischen Zinksalzen freies Hydrat zu erhalten, lagen von vornherein ungünstig. Die meisten Literaturangaben besagen, daß durch Fällung mit Ammoniak stets mehr oder weniger basische Salze entstehen, und nur einige Literaturstellen geben an, daß mit bestimmten genau bemessenen Ammoniakmengen reines Zinkhydroxyd erhalten werden könnte. Diese Angaben erwiesen sich als nicht richtig, da es unter keinerlei Versuchsbedingungen gelang, reines Hydrat durch Fällung von Zinksalzlösung mit Ammoniak zu erhalten. Schließlich wurde folgender Weg beschritten, der zu einem befriedigenden Ergebnis führte:

Eine Lösung von reinem Zinknitrat wurde mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag in einem von der Luft abgeschlossenen Apparat mit kaltem Wasser längere Zeit ausgewaschen. Zur Entfernung des letzten Restes von Salpetersäure bezw. Nitrat wurde der ausgewaschene Niederschlag in Pergamentschläuchen 6 Wochen lang unter häufigem Wasserwechsel der Dialyse unterworfen, nach welcher Zeit nur noch minimale Spuren von Nitrat nachgewiesen werden konnten. Das auf diese Weise erhaltene gelatinöse Zinkhydroxyd wurde unter Luftkohlensäureabschluß abgesaugt und auf Tontellern getrocknet. Die Ermittelung der Zusammensetzung des Hydrates β geschah wie bei Hydrat α. Die Analyse ergab die Formel Zinkhydrat β unter Luftabschluß ausgewaschen und getrocknet:

$$ZnO \cdot 1{,}85\, H_2O \cdot 0{,}04\, CO_2.$$

Das auf gleichem Weg hergestellte, aber an der Luft ausgewaschene und getrocknete Hydrat enthielt größere Mengen von Kohlensäure.

Bereitung des Hydrates γ.

Nach Angaben von R. Lozenz[1]) erhält man reines Zinkhydroxyd in großen Mengen durch Elektrolyse irgendeines Alkalisalzes bei Verwendung einer Platinkathode und einer Zinkanode. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß sich das Hydroxyd wie ein Fällungsniederschlag gleichsam ohne Reagens bildet, wodurch seine große Reinheit und gleichmäßige Ausbeute bedingt werden, da das anhaftende Alkalisalz leichter ausgewaschen werden kann als die sonst zur Erzeugung von Zinkhydroxyd verwendeten alkalischen Fällungsmittel.

Auf diese Weise wurden auch mit Leichtigkeit große Mengen von reinem Zinkhydroxyd erhalten. Die Abscheidung war infolge der Anwesenheit der bei der Elektrolyse gebildeten Kalilauge nicht behindert. Als Anode wurde reines Stangenzink, als Bad Kaliumchloridlösung verwendet. Um eine Verunreinigung des gebildeten Zinkhydrates durch abbröckelnde Anodenteile zu vermeiden, wurden die Elektroden mit einem Pergamentdiaphragma umkleidet und in poröse Tonzylinder eingestellt. Beim Mischen der Anoden- und Kathodenlauge schied sich das Zinkhydrat ab, das wiederum unter Luftkohlensäureabschluß sorgfältig ausgewaschen und hierauf auf Tontellern getrocknet wurde. Die Analyse ergab die Zusammensetzung gemäß der Formel:

Zinkhydrat γ unter Luftabschluß ausgewaschen und getrocknet,

$$ZnO \cdot 1{,}21\ H_2O \cdot 0{,}003\ CO_2 .$$

Das an der Luft ausgewaschene und getrocknete Hydroxyd enthielt größere Mengen Kohlensäure.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd. 12 (1896) S. 439 ff.

Schon aus den drei Analysenresultaten ist ersichtlich, daß das gefällte, amorphe Zinkhydrat keine einheitliche Zusammensetzung besitzt, sondern daß diese in weitgehendem Maße abhängig ist von der Art der Bereitung und anderen Versuchsbedingungen. Auch die äußeren Eigenschaften ließen die Verschiedenheit der drei Hydrate erkennen. Hydrat α war verhältnismäßig schwer, körnig und zeigte einen Stich ins Gelbliche, wie man dies bei Zinkoxyd gewöhnlich sieht, Hydrat β war schneeweiß und leicht und Hydrat γ ebenfalls weiß und sehr voluminös.

Mit den drei Hydraten wurden folgende Untersuchungen angestellt, deren Anordnung ähnlich wie bei den van Bemmelenschen Untersuchungen aufgebaut war.

Die Versuchssubstanzen wurden:

1. in kleinen, flachen Kristallisierschalen von gleichem Durchmesser in dünner Schicht ausgebreitet, in einer Glocke über Wasser gestellt und täglich gewogen: im feuchten Raume bei Zimmertemperatur;

2. in kleinen Kristallisierschalen von gleichem Durchmesser in dünner Schicht ausgebreitet, in einer Glocke über Schwefelsäure gestellt und täglich gewogen: im trocknen Raume bei Zimmertemperatur;

3. in Wägefläschchen in dünner Schicht ausgebreitet und im Luftbad auf eine konstante Temperatur erhitzt. Die Bestimmung der Temperatur des Luftbades geschah durch zwei Thermometer, wovon das eine im Wägefläschchen, das andere außerhalb desselben in der Nähe des Fläschchenbodens sich befand. Bei niedrigeren Temperaturen differierten die beiden Thermometer nahezu nicht, bei Temperaturen über 250° ca. 1°: im trocknen Raume bei konstanter Temperatur.

Bei den Versuchen 2 und 3 wurde durch die Versuchsapparatur ein dauernder Strom kohlensäurefreier Luft geleitet.

Die Menge der Versuchssubstanzen wurde so bemessen,

daß eine Differenz von 0,01 Mol. Hydratwasser einer Gewichtszunahme von 3—4 mg entsprach.

1. Hydrat α (Tab. 1).

Dieses Hydrat hat im trocknen Raum die Zusammensetzung $ZnO \cdot 0{,}1\, H_2O$, welche bis 180° konstant bleibt. Dann fängt eine Dissoziation an, die auch bei 375° noch nicht beendet ist. Die Dissoziation schreitet langsam vorwärts und ist erst nach langdauerndem Glühen unter Hinterlassung von Zinkoxyd beendet.

Im feuchten Raum nimmt das Hydrat α wieder Wasser auf, das aber verhältnismäßig rasch bei höheren Temperaturen wieder abgegeben wird. Wurde das Hydrat längere Zeit auf 250° erhitzt, so war es dauernd verändert, da es die geringen Mengen von Wasser, die es im feuchten Raum bei Zimmertemperatur noch aufzunehmen vermochte, schon bei Zimmertemperatur im trocknen Raume zum großen Teil verlor.

2. Hydrat β (Tab. 2).

Hydrat β nimmt bei Zimmertemperatur im feuchten Raum bedeutende Mengen von Wasser auf. Nach Verweilen im trocknen Raum und nach mehrstündigem Erhitzen auf höhere Temperaturen verliert es immer mehr die Fähigkeit, Wasser aufzunehmen.

Dieselbe Substanz wurde hintereinander mehrere Stunden im trocknen Luftstrom bei verschiedenen Temperaturgraden erhitzt und gewogen. Es zeigte sich, daß bei Temperaturen bis zu 125° die Dissoziation langsam fortschreitet, in dem Temperaturinterwalle zwischen 125° und 180° die Zusammensetzung konstant bleibt und hierauf mit steigender Temperatur die Dissoziation wieder beginnt. Auch in diesem Falle ist die Wasserabgabe bei 375° noch nicht beendet; die letzten Wasserreste werden erst bei Rotglut ausgetrieben. Die Zusammensetzung des Hydrates zwischen 125° und 180° entspricht der Formel (nach Abzug der Kohlensäure) $ZnO \cdot H_2O$.

Tabelle 1.

Gehalt an Hydratwasser des Zinkhydrates α (in Molekülen) kohlensäurefrei berechnet.

Anfangszustand und Zusammensetzung		Im feuchten Raum bei Zimmertemperatur	Im trocknen Raum bei Zimmertemperatur	50°	85°	100°	125°	150°	180°	200°	220°	250°	275°	300°	375°
An der Luft getrocknet	0,1	0,82 (27 Tage)	0,1 (20 Tage)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,08(6)	0,08(3)	0,07(4)	0,06(8)	0,05(5)	0,05(3)
				Nach 5 Stunden											
Nach 100°	0,1	0,73 (25 Tage)	0,1 (20 Tage)	—	—	—	—	0,07(8) (2^h)	—	—	—	—	—	—	—
Nach 150°	0,1	0,71 (26 Tage)	0,1 (20 Tage)	—	—	—	0,08 (3^h)	—	—	—	—	—	—	—	—
Nach 250°	0,07	0,27 (27 Tage)	0,03 (20 Tage)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 2.

Gehalt an Hydratwasser des Zinkhydroxydes β (in Molekülen) kohlensäurefrei berechnet.

Anfangszustand und Zusammensetzung		Im feuchten Raum bei Zimmertemperatur	Im trocknen Raum bei Zimmertemperatur	50°	85°	100°	125°	150°	180°	200°	220°	250°	275°	300°	375°
An der Luft getrocknet	1,85	5,43 (24 Tage)	1,75 (20 Tage)	1,63	1,41	1,29	1,02	1,01	1,0	0,32	0,28	0,14	0,12	0,07	0,05
				Nach 5 Stunden											
Nach Verweilen im trocknen Raum	1,76	5,12 (20 Tage)	1,76 (20 Tage)	—	—	1,26 5^h	—	1,0 5^h	—	—	0,25 5^h	—	—	—	—
Nach 100°	1,24	3,3 (28 Tage)	1,53 (20 Tage)	—	—	—	—	1,02 3^h	—	—	—	—	—	—	—
Nach 150°	1,01	2,2 (26 Tage)	1,18 (20 Tage)	—	—	—	—	0,995 3^h	—	—	—	—	—	—	—
Nach 250°	0,14	1,8 (20 Tage)	0,21 (20 Tage)	—	—	—	—	0,18 3^h	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 3.

Gehalt an Hydratwasser des Zinkhydrates γ (in Molekülen) kohlensäurefrei berechnet.

Anfangszustand und Zusammensetzung		Im feuchten Raum bei Zimmertemperatur	Im trocknen Raum bei Zimmertemperatur	50°	85°	100°	125°	150°	180°	200°	220°	250°	275°	300°	375°
An der Luft getrocknet	1,21	3,73 (28 Tage)	1,14 (20 Tage)	1,12	1,1	1,08	1,01	1,01	1,0	0,34	0,26	0,18	0,11	0,08	0,04(7)
				Nach 5 Stunden											
Nach Verweilen im trocknen Raum	1,14	3,42 (25 Tage)	1,14 (26 Tage)	—	—	1,07 5^h	—	—	1,0 5^h	—	—	—	0,1 5^h	—	—
Nach 100°	1,07	3,3 (26 Tage)	1,08 (20 Tage)	—	—	—	—	—	1,01 (3^h)	—	—	—	—	—	—
Nach 150°	1,01	2,9 (27 Tage)	1,01 (20 Tage)	—	—	—	—	—	0,998 (3^h)	—	—	—	—	—	—
Nach 250°	0,18	1,9 (28 Tage)	0,22 (20 Tage)	—	—	—	—	—	0,19 (3^h)	—	—	—	—	—	—

Wie schon oben erwähnt, verliert das Zinkhydrat β nach dem Verweilen im trocknen Raum und nach dem Erhitzen auf höhere Temperatur allmählich das Vermögen, im feuchten Raum bei gewöhnlicher Temperatur große Mengen Wasser aufzunehmen; auch im trocknen Raum bei Zimmertemperatur verhält es sich weniger hygroskopisch. Beim Erhitzen auf 150° entsteht in allen Fällen die Modifikation mit der Formel $ZnO \cdot H_2O$.

3. Hydrat γ (Tab. 3).

Hydrat γ verhält sich ebenso wie das Hydrat β. Innerhalb des Temperaturbereiches zwischen 125° und 180° wird immer die Zusammensetzung $ZnO \cdot H_2O$ erreicht.

Die Dehydratierung.

Bei der Dehydratierung des Zinkhydroxyds auf Temperaturen zwischen 180° und Glühhitze erhält man keine einfachen Formeln. Zur Erklärung dieser Erscheinung kann man annehmen, daß eine Polymerisierung des Zinkoxyds stattfindet und kondensierte Verbindungen entstehen, wie dies de Forcrand annimmt; es ist aber wahrscheinlicher, daß ein Teil der Substanz durch die Hitze molekular verändert und wasserfrei wird, d. h. daß also keine chemischen Verbindungen im strengen Sinne vorliegen, sondern daß das Wasser nur adsorbtiv gebunden ist. Im Temperaturbereich zwischen 125° und 180° scheint aber bei Hydrat β und γ die definierte Verbindung $ZnO \cdot H_2O = Zn(OH_2)$ vorzuliegen, während Hydrat α, also das durch Hydrolyse einer Alkalizinkatlösung hergestellte dichte, körnige Zinkhydrat gar kein Zinkhydroxyd im gewöhnlichen Sinne darstellt, sondern nur als eine Adsorbtionsverbindung von Zinkoxyd mit geringen Mengen von Wasser anzusprechen ist.

Die Aufnahme von Wasser im feuchten Raume.

Die verschiedenen Hydrate nehmen im feuchten Raum verschiedene Mengen von Wasser auf, das mit sehr ungleicher Kraft gebunden wird je nach der Vorgeschichte (Erhitzen), die die betr. Modifikation durchgemacht haben. Beachtenswert ist, daß das Zinkoxyd, nachdem es teilweise oder ganz entwässert wurde, noch befähigt ist, Wasser anzuziehen, dasselbe jedoch nur schwach gebunden hält. Im trocknen Raum verliert es den größten Teil des aufgenommenen Wassers, und nach dem Erhitzen auf höhere Temperaturgrade büßt es sein Wasserbindungsvermögen ganz erheblich ein.

Aus den Versuchsergebnissen ist zu schließen, daß die zahlreichen möglichen und auch in der Literatur mit Formeln belegten, mehr oder weniger Wasser enthaltenden Modifikationen des Zinkhydroxyds im allgemeinen keine chemisch definierbaren Verbindungen darstellen, da deren Zusammensetzung völlig von den Versuchsbedingungen abhängig ist. Unter bestimmten Umständen können diese Absorptionsverbindungen in einen homogenen Zustand übergeführt werden; sie sind dann nach einer einfachen Formel zusammengesetzt und innerhalb weiter auseinanderliegender Temperaturgrenzen beständig.

Das wahre Zinkhydrat $ZnO \cdot H_2O = Zn(OH)_2$ entsteht durch Entwässerung der gefällten amorphen Zinkhydrate durch Temperaturerhöhung und ist zwischen 125° und 180° beständig. Bei höheren Temperaturen beginnt das Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$ zu dissoziieren; der letzte Rest von Wasser wird hartnäckig festgehalten und erst bei andauerndem Glühen ausgetrieben.

Schluß.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die schon vielfach erörterte Frage der Stärke der sauren Spaltung des amphoteren Berylliumhydrates und das damit zusammenhängende „Altern“ dieses Hydrates, wodurch dessen Reaktionsfähigkeit erheblich abnimmt, konnte dahin entschieden werden, daß das Berylliumhydrat in drei verschiedenen chemischen Modifikationen vorkommt, die verschieden beständig und daher auch verschieden löslich und reaktionsfähig sind. Unter dem Einfluß der Zeit geht die unbeständigste, reaktionsfähigste Modifikation unter Änderung ihres Hydratzustandes schnell in weniger reaktionsfähige, beständigere Modifikationen über. Die drei Hydrate wirken gegen starke Laugen als zweibasische Säuren, was sich unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes experimentell beweisen ließ. Für die drei Hydrate wurden die Ionenprodukte und die kleinstmöglichsten Werte ihrer Säurespaltung berechnet.

2. Es wurden die Bildungsbedingungen für die kolloiden Lösungen von Berylliumoxyd studiert und die Eigenschaften solcher Lösungen untersucht.

3. Die Folgerungen, die sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes an den Versuchen über die Löslichkeit von Beryllium- und Zinkhydroxyd in Kalilauge ergaben, daß nämlich diese Hydrate als zweiwertige Säuren aufzutreten vermögen, konnten eine weitere Bestätigung erhalten durch die Ergebnisse von Diffussionsversuchen, durch Leitfähigkeitsbestimmungen und durch Überführungsversuche, die

mit alkalischer Beryllium- bezw. Zinklösung angestellt wurden. Die Beryllate bezw. Zinkate sind nur bei großem Alkaliüberschuß beständig; durch Verdünnen der alkalischen Lösungen werden die primär entstehenden Beryllate bezw. Zinkate unter Bildung kolloider Lösungen hydrolysiert Beryllium- und Zinkhydrat treten auch in frisch bereiteten alkalischen Lösungen teilweise als Beryllat bezw. Zinkat und teilweise kolloid gelöst auf.

4. Eingehende Versuchsreihen ergaben, daß das amorphe gefällte Zinkhydrat keine bestimmte Zusammensetzung und Konstitution besitzt. Je nach den Versuchsbedingungen erhält man mehr oder weniger wasserhaltige Adsorptionsverbindungen, die beim Erhitzen stetig Wasser abgeben und zwischen 125° und 180° in die chemische Verbindung $Zn(OH)_2$ übergehen. Bei weiterer Temperatursteigerung verliert das Zinkhydroxyd unter stetiger unregelmäßiger Wasserabgabe eine definierbare Zusammensetzung; der letzte Wasseranteil wird hartnäckig zurückgehalten und erst bei andauernder Rotglühhitze abgegeben.

Robert Noske, Borna-Leipzig, Großbetrieb für Dissertationsdruck.

Lebenslauf.

Geboren am 2. Oktober 1885 in Darmstadt, besuchte ich das Ludwig-Georgs-Gymnasium meiner Vaterstadt und verließ diese Anstalt mit der Reife für Prima, um mich dem Apothekerberuf zu widmen. Ich lernte in Stuttgart und Frankfurt a. M., woselbst ich auch konditionierte und bezog im Wintersemester 1907/08 die Universität München. Hier bestand ich im Jahre 1910 die pharmazeutische Staatsprüfung und konditionierte dann in Freising, wo ich mir auch nach privater Vorbereitung das Zeugnis der Reife am dortigen humanistischen Gymnasium erwarb. Im Wintersemester 1911/12 studierte ich an der techn. Hochschule in Darmstadt, machte hier das chemische Verbandsexamen und begann im Sommersemester 1911/12 in München mit der Anfertigung meiner Dissertation. Im Juli 1913 bestand ich die Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemiker.